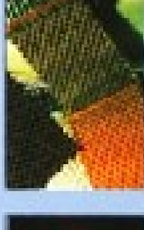
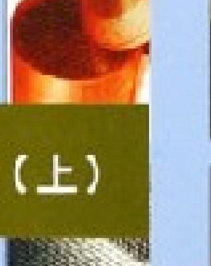
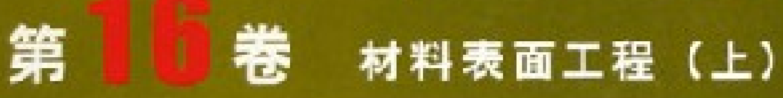
中国材料工程大典

中国机械工程学会　中国材料研究学会



中国材料工程大典编委会



第16卷　材料表面工程（上）




徐滨士　刘世参　主编

化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第16卷 材料表面工程(上)

徐滨士 刘世参 主编



·北 京·

（京）新登字039号

内 容 简 介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国39位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第16卷，材料表面工程（上）。主要内容包括：表面工程的内涵、功能与分类、材料服役中的表面失效及防治、表面覆层的界面结合机理、涂装、热喷涂、堆焊、电镀、电刷镀、化学镀、转化膜技术、化学热处理等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理材料表面工程的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第16卷，材料表面工程．上/徐滨士，刘世参主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7318-6

Ⅰ．中…　Ⅱ．①徐…②刘…　Ⅲ．①材料科学②金属表面处理　Ⅳ．①TB3②TG17

中国版本图书馆CIP数据核字（2005）第088082号

中国材料工程大典
第16卷
材料表面工程（上）
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
徐滨士　刘世参　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：郑　捷
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码：100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本880mm×1230mm 1/16　印张42¾　字数1911千字
2006年1月第1版　2006年1月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-7318-6
定价：130.00元

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前言

《材料表面工程》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

表面工程技术已渗透到各类机电产品制造、维修和再制造之中。对于机械零件，表面工程技术主要用于提高零件表面的耐磨性、耐蚀性、耐热性、抗疲劳强度等力学性能，以保证机械在高速、高温、高压、重载以及强腐蚀介质工况下可靠而持续地运行；对于电子电器元件，表面工程技术主要用于提高元器件表面的电、磁、声、光等特殊物理性能，以保证电子产品容量大、传输快、体积小、高转换率、高可靠性；对于机电产品的包装及工艺品，表面工程技术主要用于提高表面的耐蚀性和美观性，以实现机电产品优异性能、艺术造型与绚丽外表的完美结合；对生物医学材料，表面工程技术主要用于提高人造骨骼等人体植入物的耐磨性、耐蚀性，尤其是生物相容性，以保证患者的健康并提高生活质量。可以说，没有表面工程，就没有现代机电产品。

《材料表面工程》卷是反映当代表面工程技术水平的专业工具书，内容由三个部分组成。(1) 表面工程基础知识：阐述了表面工程的内涵、功能、分类、发展历程、材料服役中的表面失效及防治、表面覆层的界面结合机理；(2) 表面工程技术：介绍了涂装、热喷涂、堆焊、电镀、电刷镀、化学镀、转化膜技术、化学热处理、热浸镀、气相沉积、高能束表面处理、纳米表面工程、材料的封存与包装等常用表面工程技术的基本原理、适用场合、工艺选择原则、材料选用原则、质量检测与控制、安全防护等内容；(3) 表面工程技术综合运用：介绍了单一表面工程技术和复合表面工程技术的选用原则、不同服役工况下的涂覆材料设计及表面工程技术经济分析。

《材料表面工程》卷分上下册共16篇。参加编写的主要单位有装甲兵工程学院、南京工业大学、西安交通大学、中国机械科学研究院、清华大学、哈尔滨工业大学、中国科学院金属研究所、英国伯明翰大学、钢铁研究总院、北京科技大学、北京工业大学等（以篇的顺序排序），参编作者达50多位。全书由徐滨士、刘世参负责统稿。

各篇的主编如下：

第1篇	概论	徐滨士　刘世参
第2篇	材料服役中表面的失效行为及防治	涂善东
第3篇	表面覆层形成与结合机理	徐滨士　朱绍华
第4篇	涂装	吴　行
第5篇	热喷涂	徐滨士　李长久
第6篇	堆焊	董祖珏
第7篇	电镀与电刷镀	马世宁
第8篇	化学镀与转化膜技术	姜晓霞　董首山
第9篇	化学热处理	董汉山（英国）
第10篇	热浸镀	刘邦津
第11篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	吕反修
第12篇	高能束表面处理技术	左铁钏
第13篇	纳米表面工程	徐滨士
第14篇	封存与包装	梁志杰
第15篇	表面工程技术设计	徐滨士　朱绍华
第16篇	表面工程质量控制与检测	史耀武

本书以“全面精、新而准、实用便查”为特点。在整体设计上，既立足全局，又突出重点。在取材上，以“基础、通用、先进、实用”为原则。本书全面系统地反映了我国表面工程的发展及取得的成就和经验，并汇集了国外表面工程的新进展，全书着力为现代企业正确选材、合理用材、启迪技术创新服务，具有“科学性、先进性和实用性”。本书主要供从事制造业、再制造业和材料工程的科技人员在工作中查阅使用，也可以供研究人员、管理人员和高等院校师生参考。

感谢国家自然科学基金委员会对本书的资助支持（50235030），感谢有关单位和个人的热情帮助，并向书中参考文献的作者致以敬意。由于编写时间紧迫和编者水平有限，书中不当之处，恳请读者指正并提出宝贵意见。

徐滨士　刘世参

2005年9月26日

目　录

第1篇

概　　论

主　编　徐滨士　刘世参
编　写　徐滨士　刘世参
审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会

表面工程是改善机械零件、电子电器元件基质材料表面性能的一门科学和技术。对于机械零件，表面工程主要用于提高零件表面的耐磨性、耐蚀性、耐热性、抗疲劳强度等力学性能，以保证现代机械在高速、高温、高压、重载以及强腐蚀介质工况下可靠而持续地运行；对于电子电器元件，表面工程主要用于提高元器件表面的电、磁、声、光等特殊物理性能，以保证现代电子产品容量大、传输快、体积小、高转换率、高可靠性；对于机电产品的包装及工艺品，表面工程主要用于提高表面的耐蚀性和美观性，以实现机电产品优异性能、艺术造型与绚丽外表的完美结合；对生物医学材料，表面工程主要用于提高人造骨骼等人体植入物的耐磨性、耐蚀性，尤其是生物相容性，以保证患者的健康并提高生活质量。表面工程中的各项表面技术已应用于各类机电产品中，可以说，没有表面工程，就没有现代机电产品。表面工程是现代制造技术的重要组成部分，是维修与再制造的基本手段。表面工程对节能、节材、保护环境、支持社会可持续发展发挥着重要作用。专家们预言，表面工程将成为21世纪工业发展的关键技术之一。表面工程已成为从事机电产品设计、制造、维修、再制造工程技术人员必备的知识，成为机电产品不断创新的知识源泉。

第1章　表面工程的内涵及功能

1　表面工程

“表面工程，是经表面预处理后，通过表面涂覆、表面改性或多种表面技术复合处理，改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状况，以获得所需要表面性能的系统工程。”由此看出，表面工程的处理对象是金属或非金属的固态表面，获得所需表面性能的基本途径是改变固态表面的形态、化学成分、组织结构和应力状况。称表面工程是一项系统工程是因为表面工程是以表面科学为理论基础，以表面和界面行为为研究对象，首先把相互依存、相互分工的零件基体与零件表面构成一个系统，同时又综合了失效分析、表面技术、涂覆层性能、涂覆层材料、预处理和后加工、表面检测技术、表面质量控制、使用寿命评估、表面施工管理、技术经济分析、三废处理和重大工程实践等多项内容。表面工程的系统性集中反映在表面技术设计中，这是表面工程与表面技术的主要不同点，尤其在复合表面技术和纳米表面技术发展起来之后，表面技术设计更为重要。表面工程的技术设计体系见图1.1-1。

表面工程技术设计的发展方向是表面工程计算机辅助设计系统的建立与应用。首先建立表面工程技术设计专家系统，解决表面技术的选择、评估与技术文件生成等问题；进一步重点建立工艺与性能的理论模型。尤其是第二代表面工程技术发展起来以后，采用反复试验-修正的方法已达不到对综合几种不同性能涂覆层复杂体系的优化设计效果，通过理论建模分析，可以实现对工艺过程控制的优化；可对表面涂覆层体系的力学和摩擦学性能进行分析，使得在已知载荷的情况下，能给出优化的工艺和涂覆层结构体系，或者在给定涂覆层结构体系后，能预测表面体系的承载能力和服役寿命。

2　表面工程的功能

表面工程可使零件上的局部或整个表面具备如下功能：

1）提高耐磨性、耐腐蚀、耐疲劳、耐氧化、防辐射性能；

2）提高表面的自润滑性；

3）实现表面的自修复性（自适应、自补偿和自愈合）；

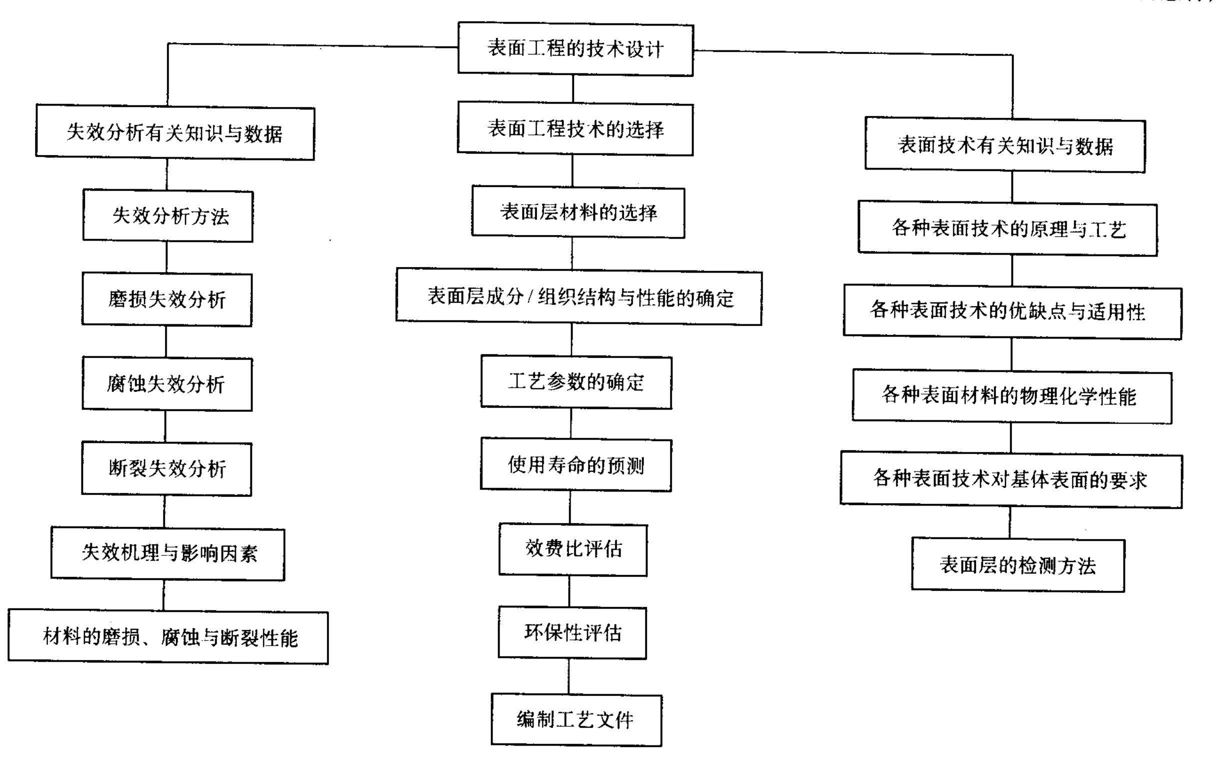


图1.1-1　表面工程的技术设计体系



4）实现表面的生物相容性；
5）改善表面的传热性或隔热性；
6）改善表面的导电性或绝缘性；
7）改善表面的导磁性、磁记忆性或屏蔽性；
8）改善表面的增光性、反光性或吸波性；
9）改善表面的湿润性或憎水性；
10）改善表面的黏着性或不黏性；
11）改善表面的吸油性或干摩性；
12）改善表面的摩擦因数（提高或降低）；
13）改善表面的装饰性或仿古作旧性等。

表面工程的功能还可以列举很多，如减振、密封、催化等。表面工程的广泛功能和低廉的成本，给制造业和维修、再制造领域注入了活力，推动着制造业的技术创新并构成了有中国特色的再制造技术。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
刘世参（装甲兵工程学院）

第2章 表面工程技术的分类

表面工程以各种表面技术为基础。国家自然科学基金委员会、自然科学学科发展战略调研报告《金属材料科学》一书将表面工程技术分为三类，即表面改性、表面处理和表面涂覆。随着表面工程技术的发展，又出现了复合表面工程技术和纳米表面工程技术（见图1.2-1）。

表面工程技术
- 表面改性：通过改变基质材料成分，达到改善性能的目的，不附加膜层
- 表面处理：不改变表面材质成分，只改变基质材料的组织结构及应力，达到改善性能的目的，不附加膜层
- 表面涂覆——在基质材料表面上制备涂覆层，涂覆层的材料成分、组织、应力按照需要制备
- 复合表面工程技术——综合运用多种表面工程技术，通过各技术间的协同效应改善表层性能
- 纳米表面工程技术——以传统表面工程技术为基础，通过引入纳米材料、纳米技术改善表层性能

图1.2-1 表面工程技术

1 表面改性

表面改性是指通过改变基质表面的化学成分以达到改善表面结构和性能的目的。这一类表面工程技术包括化学热处理、离子注入等。转化膜技术是取材于基质中的化学成分形成新的表面膜层，可归入表面改性类（见图1.2-2）。

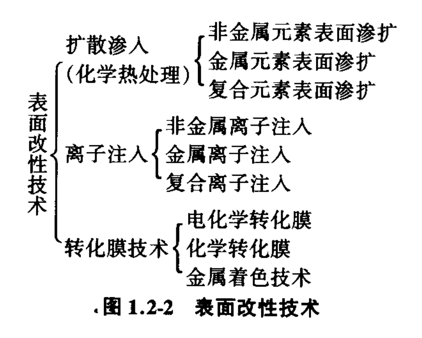


图1.2-2 表面改性技术

2 表面处理

表面处理是不改变基质材料的化学成分，只通过改变表面的组织结构达到改善表面性能的目的。这一类表面工程技术包括表面淬火热处理、喷丸以及新发展的表面纳米化加工技术等（见图1.2-3）。

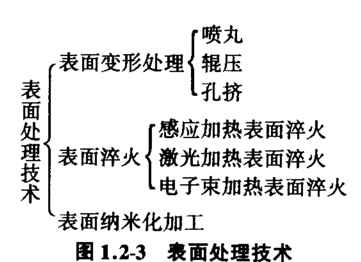


图1.2-3 表面处理技术

3 表面涂覆

表面涂覆是在基质表面上形成一种膜层。涂覆层的化学成分、组织结构可以和基质材料完全不同，它以满足表面性能、涂覆层与基质材料的结合强度适应工况要求、经济性好、环保性好为准则。涂覆层的厚度可以是几毫米，也可以是几微米。通常在基质零件表面预留加工余量，以实现表面具有工况需要的涂覆层厚度。表面涂覆和前两类表面改性和表面处理相比，由于它的约束条件少，而且技术类型和材料的选择空间很大，因而，属于表面涂覆类的表面工程技术非常多，而且应用最为广泛。这一类表面工程技术包括电镀、电刷镀、化学镀、物理气相沉积、化学气相沉积、热喷涂、堆焊、激光束或电子束表面熔覆、热浸镀、粘涂、涂装等。其中每一种表面工程技术又分为许多分支（详见图1.2-4）。

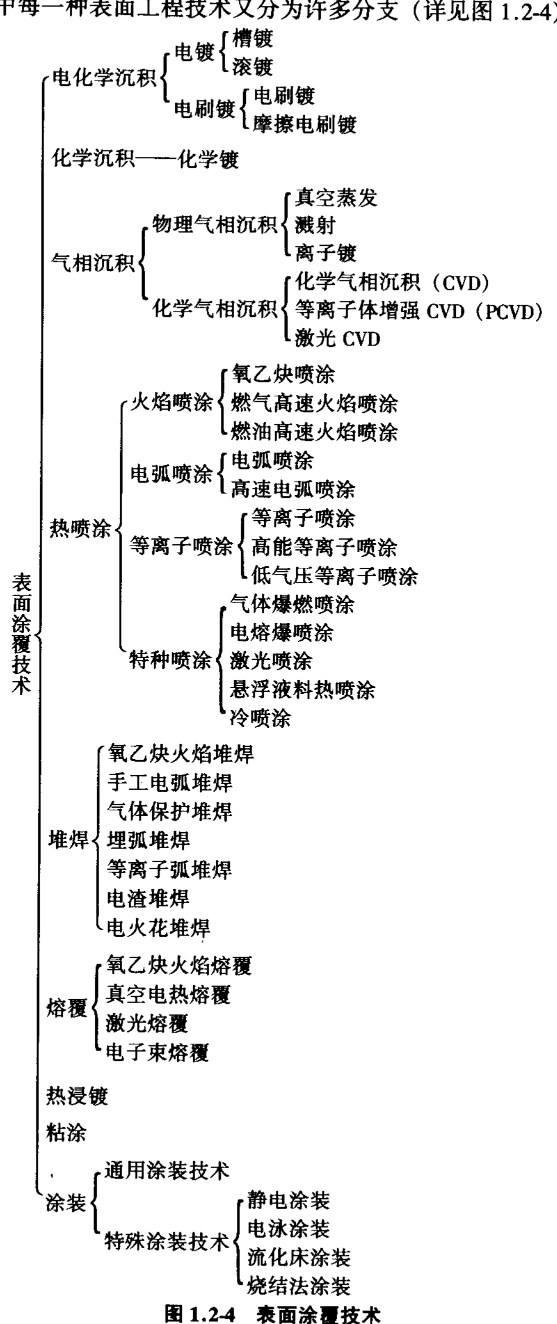


图1.2-4 表面涂覆技术

在工程应用中，常有无膜、薄膜与厚膜之分。表面改性和表面处理均可归为无膜。薄膜与厚膜属于表面涂覆技术中膜层尺寸的划分问题。目前有两种划分方法，一种是以膜的



厚度来界定，如有的学者提出，小于 25 μm 的涂覆层为薄膜，大于 25 μm 的涂覆层为厚膜。

鉴于 25 μm 既不是涂覆层性能的质变点，也不是工艺技术的适应点，笔者支持按功能进行分类的提法，即把各种保护性涂覆层（如耐磨层、耐蚀层、耐氧化层、热障层、抗辐射层等）称为厚膜，把特殊物理性能的涂覆层（如光学膜、微电子膜、信息存储膜等）称为薄膜。

4　复合表面工程技术

复合表面工程技术是对上述三类表面工程技术的综合运用。复合表面工程技术是在一种基质材料表面上采用了两种或多种表面工程技术，用以克服单一表面工程技术的局限性，发挥多种表面工程技术间的协同效应，从而使表面性能、质量、经济性达到优化。因而复合表面工程技术又称为第二代表面工程技术。

5　纳米表面工程技术

充分利用纳米材料的优异性能，将传统表面工程技术与纳米材料、纳米技术交叉、综合、融合，制备出含纳米颗粒的复合覆层或纳米结构的表层。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
刘世参（装甲兵工程学院）



第3章　表面工程的发展

1　表面工程概念的提出

表面技术的历史悠久，如古人就掌握了鎏金、贴金技术、油漆技术、淬火技术等。近代的磨擦学、界面力学与表面力学、材料失效与防护、金属热处理学、焊接学、腐蚀与防护学、光电子学等学科的建立促进了多种表面技术的发展并成为表面工程学科发展的理论基础。

但表面工程概念的提出始于20世纪80年代。表面工程学科发展的重要标志是1983年英国伯明翰大学表面工程研究所的建立，1985年《表面工程》国际刊物的发行。1986年在布达佩斯举行的国际材料与热处理第五届年会上根据联合会主席 T.Bell 教授的倡议，将“国际材料与热处理联合会”改名为“国际热处理及表面工程联合会”，在此之后，有关表面工程国际会议连续不断召开。中国机械工程学会于1987年建立了学会性质的表面工程研究所，1988年出版了我国第一部《表面工程》期刊，并连续出版至今（1998年起改名为《中国表面工程》）。1993年成立了中国机械工程学会表面工程分会，在国内已召开了多次国际表面工程学术会议。我国表面工程方面的学术会议每年都有5～6次之多。许多院校和研究单位都设立了表面工程研究所，许多以表面工程命名的企业不断开拓市场。自第六个“五年计划”以来，通过在设备维修领域和制造领域推广应用表面工程技术已取得了几百亿元的经济效益。

在国家的节能节材“九五”规划中将表面工程应用作为重大措施之一，并列为节能、节材示范项目。材料表面改性作为传统材料性能优化的基础研究也被列入国家自然科学基金“九五”、“十五”优先资助领域。由于表面工程的显著作用和重要地位，许多先进的表面工程技术及其基础理论研究被列入了国家“863”“973”项目、国家重大技术创新项目、国家科技攻关项目等。

表面工程的基本特征是综合、交叉、复合、优化。表面工程是由多个学科交叉、综合而发展起来的新兴学科，它以“表面”为研究核心，在相关学科理论的基础上，根据零件表面的失效机制，以应用各种表面工程技术及其复合为特色，逐步形成了与其他学科密切相关的表面工程基础理论。表面工程能够以多种方法制备出优于基体材料性能的表面膜层，这层表面材料与制作零（部）件的整体材料相比，厚度薄，面积小，但却承担着重要功能。

当前表面工程事业发展非常迅速，也非常活跃。其原因是：第一，现代工业的发展对机电产品提出了更高的要求，要在高温、高压、高速、重载以及腐蚀介质等恶劣工况下可靠地工作，表面工程为实现这些要求具备多种优势。第二，相关科学和技术的发展为表面工程注入了活力、提供了支撑。如高分子材料和纳米材料的发展，激光束、电子束、离子束这三种高能量密度热源的实用化，以及计算机辅助设计建模理论的发展等，都大大拓宽了表面工程的应用领域，丰富了表面工程的功能，提高了表面处理的质量。第三是表面工程适合我国国情，能大量节约能源、资源，有利于环境保护，符合国家可持续发展战略。

2　表面工程发展的三个阶段

表面工程是当今材料科学与工程领域内一个极富活力、充满希望的领域，也是众多学者关注与研究的热点。特别是最近一二十年来它已成为一门有着独立的研究对象、坚实的理论基础、丰富的研究内容和工程应用背景的综合性交叉学科。表面工程在许多领域发挥着越来越重要的作用，表面工程的发展方兴未艾。表面工程的发展可划分为三个阶段：

表面工程发展的第一阶段，是以单一表面工程技术的品种增加、工艺成熟为主要特征，包括堆焊、热喷涂、电镀、电刷镀、化学镀、化学热处理、离子注入、真空熔结、激光熔覆、激光处理、电子束熔覆、物理气相沉积、化学气相沉积、粘涂、涂装等，它们也称为第一代表面工程技术。

表面工程发展的第二阶段，是以复合表面工程技术的出现和协同创新为主要特征，即将两种或多种传统的表面技术复合应用，起到“1+1>2”的协同效果。例如，热喷涂与激光（或电子束）重熔的复合，热喷涂与电刷镀的复合，化学热处理与电镀的复合，多材质、多层薄膜技术的复合，表面纳米化加工与渗氮技术的复合等。这些技术复合已成为表面性能的“倍增器”。这种复合表面工程技术，又称为第二代表面工程技术。

表面工程发展的第三阶段，是以微纳米材料和纳米技术与传统表面工程技术的结合与实用化为主要特征。目前已进入实用阶段的有纳米电刷镀、纳米等离子喷涂、纳米减摩自修复添加剂、纳米固体润滑膜、微纳米粘涂技术以及表面纳米化加工等。纳米表面工程技术又称为第三代表面工程技术。

一、二、三代表面工程技术的划分只是为了说明表面工程技术的发展过程，说明随着科学技术的发展，表面工程的内涵更加丰富、功能更全面，技术交叉更加频繁，因而表面的服役性能大幅度提高。这不同于机电产品的“更新换代”。因为各代的表面工程技术都有其应用的价值、都有其应用范围。在生产中，要根据产品表面的工作需求，按“满足性能要求、性能价格比高、有利于环保”等原则灵活选用。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
刘世参（装甲兵工程学院）

第4章　发展表面工程的意义

国际上表面工程发展非常迅速，推广应用表面工程非常适合我国国情，表面工程对促进国民经济的发展和推进国防现代化，对于循环经济的构建和贯彻可持续发展战略具有十分重要的意义。

1　发展表面工程是提升机电产品服役性能、支持制造业技术创新的需要

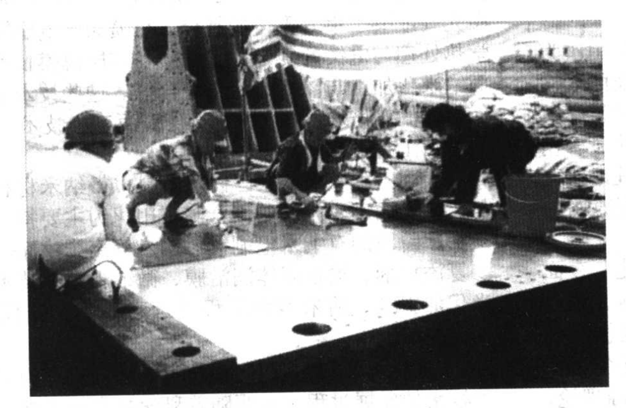
表面工程本身属于先进制造技术，同时它又对制造技术的创新提供了重要的工艺支持。

表面工程的快速发展及广泛应用被认为是先进制造领域技术创新点之一，对提高机械设备及电子电器产品的性能、质量，增强产品的竞争力，以及加速对引进设备零（部）件的国产化等都发挥着巨大的作用。德国大众汽车公司 Volkswagen 先生认为：下一代的发动机性能，在很大程度上取决于几百平方厘米的表面。

机械产品的故障往往是个别零件失效造成的，而零件失效往往是由于局部表面造成的，腐蚀从零件表面开始，摩擦磨损在零件表面发生，疲劳裂纹由零件表面向里延伸。如果应用表面工程技术将机械产品中那些易损零件的易损表面的失效期延长，则产品的整体性能就可以得到提高。

随着现代工业的发展，对机械产品零件表面的性能的要求越来越高，这就对制造技术提出了挑战，既推动着表面工程学科的发展，又呼唤着表面工程技术在制造业中的广泛应用。

表面工程的实施可促进机械产品结构的创新。西陵长江大桥悬索调整结构的创新就是一个典型的实例。西陵长江大桥和汕头海湾大桥都是悬索式结构，这种悬索桥的特点是在桥的两端分别建起两个约 100 m 高的桥墩，在桥墩上放置两块平面钢板称为鞍座底板，鞍座底板上放置两排悬索鞍座，再把两条主缆分别架在两排悬索鞍座上，然后在两条主缆上吊挂桥梁板。在建桥的过程中，为了力的平衡，需要多次纵向推移悬索鞍座，由于悬索鞍座对底板有很大的正压力，这就给纵向推移带来了很大的困难。为了减少纵向推移阻力，惟一的办法就是降低悬索鞍座与鞍座底板之间的摩擦因数。国外的办法是在摩擦副间加上几千枚滚针，把滑动摩擦改为滚动摩擦，这样可以有效减少摩擦力，从而减少纵向推移力。但是，这种办法给制造工艺增加了难度。全军装备维修表面工程研究中心成功地采用了表面工程技术的方案，在悬索鞍座和鞍座底板上制备出复合减摩表面涂层，以减少摩擦副的摩擦因数，从而显著减少纵向推力。这种方案是表面工程在桥梁建设上的一次创新应用，在国内外建桥史上均为首次，它大大降低了大型悬索鞍座及鞍座底板的制造难度，节约了大批经费，保证了大桥顺利建成通车。图 1.4-1 为用电刷镀技术制备减摩表面涂层的施工照片及涂层结构。



金属调节剂
高效润滑剂
电刷镀金属减摩层
电刷镀过渡层
电刷镀中间层
电刷镀打底层
基体

图 1.4-1　电刷镀制备大桥鞍座底板表面减摩层

表面工程的实施可以促进产品材料的创新。例如大庆石化总厂 8 个直径 6 m，高 20 m 的 ABS 料仓的防腐问题，笔者采用了碳钢材料加内表面电弧喷涂防腐层的方法代替了昂贵的不锈钢仓体。

表面工程的实施还可以促进机械产品性能的创新。例如在切削刀具上应用离子镀新技术，可使刀具寿命延长 2～10 倍，切削速度、进给量提高，零件的粗糙度也大幅度降低，为加工自动化提供了有力的支持。

2　发展表面工程是贯彻可持续发展战略建设节能型社会和保护环境的需要

机械装备运行过程中的磨损、腐蚀、疲劳、老化等失效现象是缩短装备使用寿命、消耗维修费用的基础性因素。1999 年中国工程院组织专家对能源、交通、建筑、机械、化工、基础设施、水利、军事设施与装备等 8 个重点工业部门进行了腐蚀情况调查，我国每年的腐蚀损失包括直接损失和间接损失在内为 5 千亿～6 千亿元。机械工业每年所消耗的钢材中，有一半用于因磨损失效而需要更换的配件上。防治失效的有效途径是在机械产品制造时进行表面处理，即针对不同工况条件，选用合适的表面工程技术来提高零件表面的抗失效能力。在机械装备的运行过程中，如果再使用上表面智能自修复技术，则可起到提高装备的性能、延长装备的寿命、预防装备的故障、减免装备维修的效果，并由此带来节约资源、节省能源、保护环境、支持社会可持续发展的巨大社会效益。

表面工程最大的优势是能够以多种方法制备出优于基体材料性能的表面膜层，该膜层厚度一般从几十微米到几毫米，仅占工件整体厚度的几百分之一到几十分之一，却使工件表面具有了比基体材料更优异的力学性能和物理、化学性能。

采用表面工程措施的费用，一般虽然只占产品价格的 5%～10%，却可以大幅度地提高产品的性能及附加值，从而获得更高的利润，采用表面工程措施的平均回报率高达 5～20 倍以上。根据英国科技开发中心的调查报告，英国主



要依靠表面工程而获得的产值每年超过50亿～100亿英镑，其他工业化国家的情况也基本相同。

表面工程对节能节材、保护环境的另一重大贡献表现在对废旧机电产品的再制造上。

3　发展表面工程是大力推进废旧机电产品再制造的需要

20世纪全球经济高速发展，新型机电产品极大地丰富了人们的物质文化生活。与此同时，也带来两个负面效应。第一，机械制造业是矿产资源的最大使用者，是能源的最大消耗者，是有害气体和废水的最大排放者。第二，机电产品更新换代频率加快，一方面造成了自然资源的日益匮乏，另一方面造成了机电产品报废数量激增。近几年全球每年至少有2 600万辆汽车报废；发达国家目前已有1.25亿台旧计算机废弃不用，世界废弃电脑很快就将达到6.8亿台。我国2000年达到报废标准的汽车已达到210万辆，2003年，我国进入家用电器报废的高峰期，2003年淘汰2 800万台废旧家电。对这些废旧机电产品处理不当，会形成“汽车垃圾”、“电子垃圾”，既要占用大量土地，又对环境造成新的污染。

降低这两个负面效应的有效措施是：

1）在产品设计和制造阶段，采用包括基于自修复性和再制造性在内的绿色设计，并选用生态材料，实施清洁生产；

2）在产品运行阶段通过智能自修复技术保障其正常运转，减缓失效，减少故障，延长使用寿命；

3）在产品进入报废和回收阶段，充分利用再制造技术，使资源利用率最大化，环境污染最小化。

再制造工程是以产品全寿命周期理论为指导，以优质、高效、节能、节材、环保为准则，以先进技术和产业化为手段，用以修复、改造废旧产品的一系列技术措施或工程活动的总称。简言之，再制造是废旧机电产品高科技维修的产业化。再制造的过程是根据需要将原产品进行全部或大部分拆解，并经过清洗、检测，对没有损伤的零件可直接利用；对失效零件进行再制造加工或更换，重新装配后生成等同于或者高于原产品性能的再制造产品。对旧机械零件进行再制造加工与表面强化，所消耗的材料只是零件重量的百分之一到几十分之一，工时费用只是零件价格的5%～10%，但却使零件的性能得到了恢复，甚至提高。这与将该零件回炉变成原材料相比，大大节约能源、资源并保护了环境，所以再制造能够最大化地保留产品制造时的附加值。

再制造不同于维修，维修是在产品的使用阶段为了保持其良好技术状况及正常的运行而采用的技术措施，常具有随机性、原位性、应急性。维修的对象是有故障的产品，多以换件为主，辅以单个或小批量的零（部）件修复。其设备和技术一般相对落后，而且形不成批量生产。维修后的产品多数在质量、性能上难以达到新品水平。

而再制造是将大量同类的报废产品回收到工厂拆卸后，按零（部）件的类型进行收集和检测，以有剩余寿命的报废零部件作为再制造毛坯，利用高新技术对其进行批量化修复、性能升级，所获得的再制造产品在技术性能上和质量上都能达到甚至超过新品的水平。此外，再制造是规模化的生产模式，它有利于实现自动化和产品的在线质量监控，有利于降低成本、降低资源和能源消耗、减少环境污染，能以最小的投入获得最大经济效益。

机械产品再制造的工艺流程与大修有相似之处，但是两者的效果有明显的区别。第一，再制造是规模化、批量化生产，不同于现在一些作坊式的大修。第二，再制造必须采用先进技术和现代生产管理，包括现代表面工程技术、先进的加工技术、先进的检测技术，这是大修难以全面做到的。第三，再制造不仅是恢复原机的性能还兼有对原机的技术改造，而大修一般不包含技术改造的内容。第四，最主要的不同点是再制造后的产品性能要达到新品或超过新品，这是前3条不同点的必然结果，或者说是设置前三点的出发点和归宿点。大修后的产品在性能和质量上达不到新品的要求，更无法超过新品。

再制造不同于再循环，再循环的基本技术途径是回炉。回炉时，原先注入零件制造时的能源价值和劳动价值等附加值全面丢失，所获得的产品只能作为原材料使用，而且在回炉及以后的成形加工中又要消耗能源。

对废旧机电产品的再利用、再制造和再循环统称为废旧机电产品资源化。而再利用、再制造是废旧机电产品资源化的最佳形式和首选途径。

笔者对国产斯太尔汽车旧发动机剖析的结果表明，占总机重量94.5%的零件都可以再利用或再制造。这说明对废旧机电产品实施再制造可以节约大量原生资源的开采，为子孙后代保留宝贵的资源。资料显示，每应用0.45 kg材料再制造，可以节省2.26～4.08 kg原材料；再制造产品生产所需能源是制造新产品所需能源的1/5～1/4。如果固定设备制造商和汽车制造商能够分别对他们产品的20%和10%进行再制造，则美国的再制造业可以增长200%，这等于减少全美国产品制造链中所需要能量的5%～10%。复印机再制造中每利用1 t铜，可以节约200 t铜矿石、1 t用于采矿的炸药、0.5 t用于浮选的化学制剂、1 t用于熔化的焦碳或油。每年全世界仅再制造业节省的材料就已达1 400万吨，可以装满23万个火车车厢，排列起来长2 654.85 km（1 650英里）；节省的能量达到422.024万亿千焦（400万亿Btu），相当于8个平均规模核电站的年发电量，或者1 600万桶原油，能够维持600万辆客车运行1年。

废旧机电产品的再制造还可以带来巨大的经济效益。1996年美国再制造涉及的8个工业领域中，专业化再制造公司超过73 000个，生产46种主要再制造产品，年销售额超过530亿美元（接近1996年美国钢铁产业的年销售额560亿美元），其中汽车再制造是最大的再制造领域，公司总数为50 538个，年销售总额365亿美元，占68%。资料表明，美国2002年再利用、再制造业的年产值为GDP的0.4%。我国2020年GDP预计达到4万亿美元，如果以美国2002年再制造规模作为我国2020年目标，则再制造业年产值将达到160亿美元。

表面工程是再制造的关键技术之一，起着基础性的作用。可以说没有表面工程，实现不了再制造。

箱体零件是设备的基础件，常见的损伤是轴承座孔磨损以及变形。变形造成轴承座孔中心线相对位移和结合面的挠曲。无论是铝、钢或铸铁箱体，表面工程中的电刷镀技术最适用于修复箱体类的这种损伤。

轴类零件上的轴承配合面（无论是静配合面或是动配合面），如果发生磨损超标，视磨损量，可选用电刷镀、热喷涂、堆焊、粘涂等多种方法来修复，通过选择材料和工艺可达到需要的耐磨性。轴上的花键，可视情况选用电刷镀、激光熔覆微弧等离子堆焊、微脉冲焊等办法修复。

渗碳齿轮齿面的修复曾是修复中的难题，笔者十年前就进行了研究，主要采用堆焊或真空熔结方法修复，成功研制出了专用堆焊焊条、熔结粉末和配套的电解成型加工技术。现在可采用激光熔覆修复。

飞机发动机涡轮叶片和导向器叶片是航空发动机的核心部件，工作在高温燃气气氛中，承受复杂多变的热应力和机械应力，工作条件十分恶劣，而且结构和形状十分复杂。对于失效的涡轮叶片，国外有专业化的厂家，采用现代表面技术进行批量化再制造。例如，国外采用电子束气相沉积技术，



超音速等离子喷涂技术、激光熔覆技术再制造涡轮叶片，取得了优异的效果。

飞机起落架油压机活塞杆、冲压设备上的活塞杆以及机床导轨，如果出现划伤，可用导电胶和电刷镀的复合技术修复。

笔者还对军舰船体钢结构大面积腐蚀面用高速电弧喷涂技术，选用专门研制的铝稀土丝材进行治理，使耐腐蚀寿命由原来的5年延长至15年以上。

下面通过重载履带车辆上的一个重要精密零件的修复，来分析一下技术经济效益。重载履带车辆行星框架的毛坯是锻造件，锻前坯料重71.3 kg，经过开坯、模锻等十几道工序的加工，零件形成的重量只有19.5 kg。新品的使用寿命一般不超过6 000 km。损坏的部位只是ϕ175 mm内圆密封环配合面。如果磨损超差后更换新品，则需要71.3 kg的38CrSi钢，需经费1 200元。采用等离子喷涂修复，只需三道工序仅用0.25 kg的铁基合金粉末，而相对耐磨性是新品的2.55倍，使用寿命大于12 000 km，是新品的3倍，修理费用只是新品的十分之一，节材率为99.65%（见表1.4-1）。这个例子说明了运用表面工程技术进行再制造在提高产品性能、节省钢材、电力及保护环境方面具有重要的意义。

表1.4-1　重载履带车辆行星框架的毛坯及修复材料成本

项目	重量/kg	重量比	价格/元
毛坯	73.1	100	290
成品零件	19.5	27	1 200
再制造投入	0.25	0.35	120

4　发展表面工程是促进电子电器高新技术和生物医学材料发展的需要

现代电子电器产品中的各类光学薄膜、微电子学薄膜、光电子学薄膜、信息存储膜、防护功能薄膜等均需要用表面工程技术来制备，促进了当代信息技术、微电子技术、计算机技术、激光技术、航空航天技术、遥感遥测技术的发展。如在超大规模集成电路中理想的功能材料是采用化学气相沉积制备的金刚石薄膜，它具有优异的导热性、高介电性和半导体性能；再如，以Fe_2O_3、FeCo、CoCr等磁性薄膜制备的各种磁盘、磁带销售额已超过100亿美元，用Bi-$Y_2Fe_5O_{12}$（YIG）制备的磁光盘已经问世，用Pb（Zr_xTi_{1-x}）O_3（PZT）和$Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$（PLZT）系列铁电薄膜制备的铁电随机存取存储器（FRAM）已达到1 Mb，其存储容量大，断电后可保存信息、抗辐射能力强，预计到2020年FRAM将取代大部分现有的各类存储器。

在生物医学材料方面，表面工程技术的作用尤显重要。植入人体内的髋关节、心脏瓣膜、心管支架等结构表面即要求抗腐蚀、耐磨损，还要求具有良好的组织相容性和血液相容性。用表面工程技术制备的类金刚石膜（DLC）和无定形（非晶）CN膜在临床试验中取得良好效果，在生物医学材料领域有潜在的应用价值。在人造关节上采用超高分子量聚乙烯离子束表面改性技术，可使耐磨性提高1～2个数量级。

5　发展表面工程是提高人民生活水平的需要

表面工程技术不仅能改变金属表面的性能，也能改变非金属（如陶瓷、塑料、木材等）表面的性能，不仅用于机电设备，而且已进入到人民生活的各个方面。表面工程技术在钟表、手饰、灯具、餐具、家具等方面的应用，既经久耐用，又以绚丽的色彩给人们带来温馨，表面工程技术在大型建筑物上的应用，使其豪华壮观，催人奋进。

装饰镀层大多采用空心阴极离子镀、磁控溅射或阴极电弧沉积技术制备。最常用的是TiN仿金膜层，但也可以镀出除大红颜色之外的各种颜色膜层，根据装饰以及搭配的需要镀膜色彩选择余地很大。

现代建筑采用大量幕墙玻璃，具有节能控光、调温、改变墙体结构和艺术装饰效果。高档幕墙玻璃大多采用平面磁控溅射沉积的镀膜玻璃。

幕墙玻璃上镀一组光学薄膜材料，使该玻璃对阳光中可见光部分保持较高的透射率，对红外部分有较高的反射率，以及对太阳光的紫外线部分有很高的吸收率，起到在白天保证建筑物内有足够的采光亮度；在夏天可减少通入室内的热辐射，不会使室内温度过高；通过减少紫外线的照射，可减缓室内陈设褪色，延长使用寿命，并有利于人们的身体健康。

未来的汽车玻璃也将采用磁控溅射技术制备一层能透过可见光，却不能反射红外光的薄膜。在烈日光照之下，既不影响视觉，又能降低驾驶室内的温度，使车内人员有如在树荫下的感觉，从节能的角度看，还可以大大减少空调的功耗，这种玻璃还具有防止结霜的效果。

我国的表面工程在过去的二十年已获得重大发展，在国民经济和国防建设中发挥了重要作用。当前表面工程的研究与应用已形成一个前所未有的热潮。在为我国现代化建设和人民生活服务的同时，表面工程学科必将不断地发展。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
刘世参（装甲兵工程学院）



参考文献

1 徐滨士，朱绍华等．表面工程理论与技术．北京：国防工业出版社，1999
2 徐滨士，刘世参等．表面工程．北京：机械工业出版社，2000
3 徐滨士，刘世参等．表面工程新技术．北京：国防工业出版社，2002
4 徐滨士．纳米表面工程．北京：化学工业出版社，2004
5 国家自然科学基金委员会．金属材料科学．北京：科学出版社，1995
6 徐滨士，李仁涵，梁秀兵．绿色再制造工程的进展［J］．中国表面工程，2001，14（2）：1～4
7 朱绍华，刘世参，朱胜．淡绿色再制造工程的内涵和学科构架［J］．中国表面工程，2001，14（2）：5～7
8 徐滨士，刘世参，李仁涵，姚巨坤，向永华．废旧机电产品资源化的基本途径及发展前景研究［J］．中国表面工程，2004，17（2）：1～7
9 徐滨士，张伟，刘世参等．现代装备智能自修复技术［J］．中国表面工程，2004，17（1）：1～4
10 李金桂，肖定全．现代表面工程设计手册．北京：国防工业出版社，2000
11 庄大明，张弓，刘家浚．功能薄膜的研究现状与应用前景［J］．中国表面工程，2001，14（4）：1～10
12 The U. S. Department of Energy Office of Industrial Technologies . Remanufacturing Vision Statement. 1996
13 Ron Giuntini, Kevin Gaudette. Remanufacturing: The Next Great Opportunity for Improving U. S. Productivity. OEM product-services Institute, 2003
14 Steinhilper, R. Remanufacturing: The Ultimate Form of Recycling. Fraunhofer IRB Verlag, 1998, 103
15 Robot T. Lund. The Remanufacturing Industry-Hidden Giant. Research Report, 1996
16 Raldo Ferrer, D. Clay Whybark. From garbage to goods: Successful remanufacturing systems and skills. Business Horizons; Greenwich; Nov/Dec 2000
17 Nited States Environmental Protection Agency, 1997. Remanufactured products: Good as new. EPA530-N-002
18 B. W. Beck. Inc.. U. S. Recycling Economic Information Study. Executive Summary. July, 2001: ES-2





第 2 篇

材料服役中表面的失效行为及防治

主 编 涂善东

编 写 涂善东 巩建鸣 曾为民
安 琦 周帼彦 栾伟玲

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 腐蚀失效

1 腐蚀破坏理论基础

美国科学家方坦纳从几个方面给腐蚀下的定义是：①由于材料与环境反应而引起的材料的破坏或变质；②除了单纯机械破坏以外的材料的一切破坏；③冶金的逆过程。定义③仅适用于金属材料，定义①和②除适用于金属材料以外，还适用于陶瓷、塑料、橡胶和其他非金属材料，将这些材料由于阳光或化学作用等而引起的变质统称为腐蚀，因而定义①和②的适用范围更广泛，已被广大同行所接受。为避免定义范围过于广泛，定义①中的"反应"专指"化学反应"，如熔化、蒸发等由于物理作用引起的材料失效则不属于腐蚀失效研究范围。

金属腐蚀学科是在金属学、金属物理学、物理化学、电化学、力学和生物学等学科的基础上发展起来的一门综合性学科。由于金属腐蚀过程主要涉及金属与环境介质之间发生的多相化学反应，所以涉及多相化学反应的化学热力学和化学动力学是研究金属腐蚀学科的理论基础。

1.1 热力学概念

自由能：金属与环境介质发生化学反应而引起金属的破坏或变质，是冶金的逆过程。在铁生锈过程中，金属铁变为 Fe^{2+}、Fe^{3+} 的化合物（铁锈），这些化合物类似于铁矿石，这个腐蚀过程是自发进行的。所谓"自发变化"是指能够自动发生的变化，即无需外力帮忙，任其自然，即可发生的变化。而自发变化的逆过程不能自动进行，这个结论是经验的总结，也是热力学第二定律的基础。热力学第二定律是研究有关过程进行的方向和限度问题的自然科学定律。由热力学第二定律可得到两个普遍性的结论：①自然界中所有的宏观过程都是不可逆过程；②自然界中所有的不可逆过程都是相互关连的。在定义状态函数熵之后，由热力学第二定律可得出重要推论：熵增原理——孤立系统中进行的实际过程，熵必定增大；由于实际过程大多数不是在孤立系统中进行的，而是在等温等压条件下进行的，利用熵增原理判断过程进行的方向非常不方便，于是定义了状态函数吉布斯自由能 G（Gibbs free energy），用于判断在等温等压条件下过程进行的方向和限度。在只做膨胀功的等温等压封闭体系中有：

$$\Delta G_{T,p,W'=0} < 0 \quad 过程自发进行 \tag{2.1-1}$$

$$\Delta G_{T,p,W'=0} = 0 \quad 平衡稳定状态 \tag{2.1-2}$$

$$\Delta G_{T,p,W'=0} > 0 \quad 非自发进行 \tag{2.1-3}$$

下标 T，p，$W'=0$ 是指恒温恒压只做膨胀功。由以上各式可知，在恒温恒压只做膨胀功的封闭体系中，如果进行了一个自发过程，体系的自由能值必定减小。当减小至极小，$dG=0$，这时进行的是可逆过程，自由能值不变，系统达到平衡。在恒温恒压只做膨胀功的封闭体系中，不可能自动发生 $\Delta G>0$ 的过程。根据上述规则，只要能计算出等温等压条件下过程的自由能变化值，就可判断过程进行的方向和限度。

在自然环境条件下，除极少数贵金属如 Au、Pt 等之外，绝大多数工业金属在热力学上是不稳定的，有自发腐蚀破坏的倾向，这些金属与介质作用生成金属氧化物、硫化物及盐，是冶金的逆过程，腐蚀反应的自由能的变化（ΔG）是负值，所以腐蚀过程自发进行，其逆过程冶金过程则需外界提供能量才能进行。自发过程的推动力是始末状态的能量差（如温度差、水位差、浓度差、电位差、化学位差等），自发过程的方向就是使这些差值减小的方向，过程的限度就是这种差值的消失。将自由能判据应用于腐蚀过程就有：

$$\Delta G_{T,p,W'=0} < 0 \quad 腐蚀自发发生 \tag{2.1-4}$$

$$\Delta G_{T,p,W'=0} = 0 \quad 平衡稳定状态 \tag{2.1-5}$$

$$\Delta G_{T,p,W'=0} > 0 \quad 腐蚀不自发发生 \tag{2.1-6}$$

$\Delta G_{T,p,W'=0}$是指恒温恒压只做膨胀功的条件下体系中某腐蚀反应自由能的变化，其值可通过各种热力学方法计算得到，主要方法有：

（1）通过各物质的化学位计算获得

$$\Delta G_{T,p,W'=0} = \sum \nu_i \mu_i \tag{2.1-7}$$

式中，ν_i 为腐蚀反应式中第 i 种物质的化学计量系数，规定反应物系数取负值，产物系数取正值；μ_i 为第 i 种物质的化学位；

（2）化学反应等温方程式法

$$\Delta G_{T,p,W'=0} = -RT\ln(K_f/J_f) \tag{2.1-8}$$

式中，K_f 为腐蚀反应式的逸度平衡常数；J_f 为实际状态逸度商。

（3）热力学函数方法

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.1-9}$$

式中，ΔH、ΔS 分别为温度为 T 时腐蚀反应的焓变和熵变。

平衡电位和标准电位：由于绝大多数金属腐蚀属于电化学腐蚀，电化学腐蚀的方向性和限度还可以用电极电位（electrode potential）来判断。

金属浸入导电溶液中时，都会在金属和溶液界面形成双电层结构，这是电极电位产生的主要原因。有不同电极电位的两个电极用导线连接时就会有电流产生，即形成了原电池，两个电极上分别发生氧化"半反应"和还原"半反应"，总反应是这两个"半"反应之和，反应自发进行时，化学能转化为电能，在只做电功的条件下有：

$$\Delta G = -nFE \tag{2.1-10}$$

式中，n 为参加反应的电子数；F 为法拉第常数（96 500 C/mol）；E 为电池电动势。当 $\Delta G<0$ 时，$E>0$，可见，由电池电动势可判别电化学反应进行的方向和限度，电池反应的 E 越大，则电池反应自发进行的倾向性越大，这一判据对任何类型的电池都是适用的。由于到目前为止，人们还不能从实验上测定单个电极电位的绝对值，而只能测得电池的总电动势，为了便于计算，采用了将给定电极反应与一个标准电极反应相互比较的方法来确定给定电极的电位值的办法。现在国际上采用的标准电极是标准氢电极，并规定其标准电位值 E°_H 在所有温度下都为零，在氢电极上所进行的反应为：

$$H_2(气) = 2H^+ + 2e$$

在一定的温度下，如果氢离子的活度等于1，氢气在气相中的分压为 101.325 kPa（1大气压），则这样的氢电极就是标准氢电极。在标准状态下，以标准氢电极为阳极，给定电极 X 为阴极组成原电池，测得的电动势 $E^\circ = E^\circ_X - E^\circ_H = E^\circ_X$，则此原电池的电动势即为该给定电极的标准电极电位（standard electrode potential），记为 E°_X。

如果将所有金属半电池反应与氢电极反应耦合，测出其标准电极电位，并按标准电极电位值大小进行排序就得到电动序（EMF）表，表 2.1-1 表示了各种金属的标准电极电位及其热力学稳定性。在电动序中，电位越负，表征该金属越活泼，其腐蚀倾向就越大。



表 2.1-1　金属在 25℃时的标准电极电位（E_H°）及其腐蚀稳定性的一般热力学特性

（电极反应 $M \rightarrow M^{n+} + ne$,在表中用 $M - ne$ 符号表示）

热力学稳定性的一般特性	金属及其电极反应	E_H°/V
（1）热力学上很不稳定的金属（贱金属）。甚至在不含氧及氧化剂的中性介质中也能被腐蚀	Li-e	-3.045
	Re-e	-2.925
	R-e	-2.925
	Cs-e	-2.923
	Ra-2e	-2.92
	Ba-2e	-2.90
	Sr-2e	-2.89
	Ca-2e	-2.87
	Na-e	-2.714
	La-3e	-2.52
	Ce-3e	-2.48
	Y-3e	-2.372
	Mg-2e	-2.37
	Am-3e	-2.32
	Sc-3e	-2.08
	Pu-3e	-2.07
	Th-4e	-1.90
	Np-3e	-1.86
	Be-2e	-1.85
	U-3e	-1.80
	Hf-4e	-1.70
	Al-3e	-1.66
	Ti-2e	-1.63
	Zr-4e	-1.53
	U-4e	-1.50
	Ti-3e	-1.21
	V-2e	-1.18
	Mn-2e	-1.18
	Nb-3e	-1.10
	Cr-2e	-0.913
	V-3e	-0.876
	Ta- Ta_2O_5	-0.81
	Zn-2e	-0.762
	Cr-3e	-0.74
	Ga-3e	-0.53
	Fe-2e	-0.440
（2）热力学上不稳定的金属（贱金属）。无氧时在中性介质中是稳定的，但在酸性介质中能被腐蚀	Cd-2e	-0.402
	In-3e	-0.342
	Ti-e	-0.336
	Mn-3e	-0.283
	Co-2e	-0.277
	Ni-2e	-0.250
	Mo-3e	-0.20
	Ge-4e	-0.15
	Sn-2e	-0.136
	Pb-2e	-0.126
	W-3e	-0.11
	Fe-3e	-0.037
（3）热力学上中等稳定的金属（半贵金属）。当无氧及氧化剂时，在中性和酸性介质中是稳定的	Sn-4e	+0.007
	Bi-3e	+0.216
	Sb-3e	+0.24
	Re-3e	+0.30
	As-3e	+0.30
	Cu-2e	+0.337
	Tc-2e	+0.40
	Co-3e	+0.418
	Cu-e	+0.521
	Rh-2e	+0.60
	Tl-3e	+0.723
	Pb-4e	+0.784
	Hg-e	+0.789
	Ag-e	+0.799
	Rh-3e	+0.80
（4）高稳定性金属（贵金属）。在含氧的中性介质中不腐蚀，在含氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀	Hg-2e	+0.854
	Pb-2e	+0.987
	Ir-3e	+1.00
	Pt-2e	+1.19
（5）完全稳定的金属。在含氧的酸性介质中是稳定的，含氧化剂时能够溶解在络合剂中	Au-3e	+1.50
	Au-e	+1.68

平衡电位和离子浓度的关系：金属的标准电极电位是指该金属和它的活度为 1 时离子接触达平衡时的电极电位。而在多数情况下不一定是标准状态（25℃，101 325 Pa，各离子活度为 1 mol/L），金属离子的平衡活度不为 1，此时该金属的电极电位会发生变化。对于非标准状态下的电极电位，要按能斯特公式进行计算。对于任意给定的一个电极，其电极反应可以写成如下的通式：

$$\text{氧化态} + ne \Longrightarrow \text{还原态} \quad (2.1\text{-}11)$$

电极电位的通式为：

$$E = E^\circ - (RT/nF)\ln(\alpha_{还原态}/\alpha_{氧化态}) \quad (2.1\text{-}12)$$

这就是能斯特（Nernst）公式，可计算实际状态下的电极电位。当反应式（2.1-11）在一定的条件下达到平衡时，氧化态和还原态各物质的浓度宏观上不再发生变化，这时按能斯特公式计算所得电极电位即为该反应的平衡电极电位。可见平衡电位是指电极反应达到平衡状态时的电极电位。

在某些情况下，由金属离子形成的化合物其溶解度很小或金属离子被溶液中的络合物所络合，此时该金属的平衡电极电位会远低于其标准电极电位，金属的活泼性增强，其腐蚀倾向变大。在这种情况下，不能通过金属的电动序来判别金属的活泼性，而要通过能斯特公式计算出平衡电极电位后来判别金属的活泼性。

由于电动势 $E = E_+ - E_- = E_c - E_a$，$E_c$、$E_a$ 分别为阴极和阳极的平衡电极电位，即电池电动势为阴极和阳极的平衡电极电位之差。金属的腐蚀是化合价升高的过程，是阳极反应，因此电化学腐蚀自发进行的热力学条件 $E > 0$ 也就是阴极反应的平衡电位高于金属腐蚀阳极反应的平衡电位。通过计算阴极反应和阳极反应的平衡电位就可判别金属腐蚀反应进行的方向和限度。

然而，腐蚀过程往往不是由简单的一个阳极反应和一个阴极反应构成的，常有一些次反应同时发生，阴、阳极反应



的平衡电位还要受离子活度、溶液 pH 值、络合离子活度、气体分压等因素的影响，所以说，仅根据阴、阳极反应的平衡电极电位判断腐蚀过程能否自发进行是粗略的。更好些的做法是根据电位-pH 图（potential-pH diagram）来判断。

电位-pH 图：考虑到腐蚀过程的众多次性反应（至少是其中几个主要反应），各反应平衡时电位、pH 值、离子活度和参与反应气体的分压等各参数之间的关系，可以用热力学方法计算出各反应的平衡条件（方程）。利用这些方程（平衡条件），以电位为纵坐标、pH 值为横坐标作图，则得该体系的电位－pH 图。这种图是由 Pourbaix 首先提出来的，所以也称作 Pourbaix 图。

Fe-H_2O 系电位-pH 图，如图 2.1-1 所示。图中线条上带圆圈的标号对应着有关反应及其平衡条件方程的序号。线束⑪上面标出的数码 0，－2，－4 和－6 分别表示 Fe^{3+} 活度为 10^0，10^{-2}，10^{-4}和 10^{-6} mol/L 的情况。线束⑧和⑩上面标出的相应数码则表示 Fe^{2+} 活度的指数。电位－pH 图中各相区表示该相稳定的电位、pH 值条件，相邻相区间的交界线则表示以一定离子活度使两相平衡的电位、pH 值条件。图中ⓐ、ⓑ线分别表示下列反应式及其平衡条件：

ⓐ $2H^+ + 2e = H_2$

$E = -0.0591\ pH$

ⓑ $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$

$E = 1.228 - 0.0591\ pH$

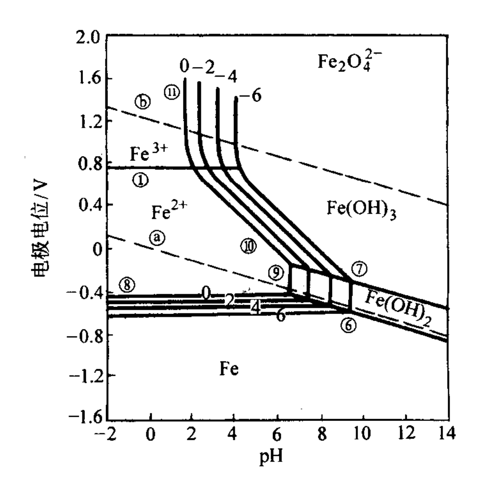


图 2.1-1　Fe-H_2O 系电位-pH 图，平衡固相是 Fe，$Fe(OH)_2$，$Fe(OH)_3$

ⓐ线与ⓑ线之间的区域是水稳定存在的电位、pH 条件，在ⓐ线以下的电位、pH 值条件下有氢析出，在ⓑ线以上则有氧产生。图的上部（高电位区）说明强氧化性条件，图的下部（低电位区）说明还原性条件。

如果溶液中与固相平衡的离子活度规定为 1 mol/L，则图 2.1-1 可简化为图 2.1-2（即图 2.1-1 线束中只取标有数码 0 的线）。

设铁的电位、介质 pH 值条件处于图 2.1-2 中ⓐ—⑧线所夹三角区内时（例如 A 点），则由图可知铁将产生腐蚀（生成 Fe^{2+}），同时，阴极反应析出氢气，形成析氢腐蚀；如果铁的电位、介质 pH 值条件处于图中ⓐ—⑨—⑩—ⓑ线所围区域内时（例如 B 点），铁将伴随氧在阴极还原为 OH^- 而产生腐蚀-吸氧腐蚀；当铁的电位在⑧—⑥线以下时，在各 pH 值下（例如 C 点）铁都不腐蚀，如此等等。

这里虽然以 Fe-H_2O 系电位－pH 图说明纯铁的腐蚀情况，但对低碳钢仍可近似地应用。

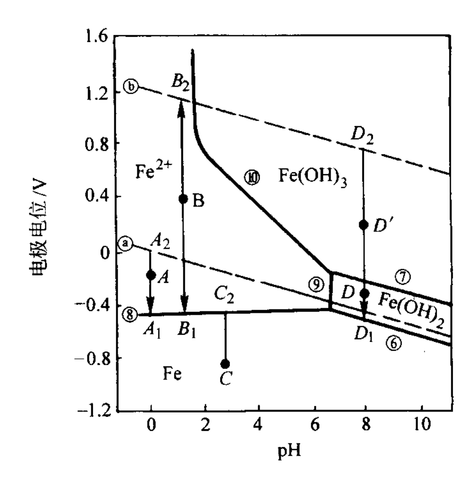


图 2.1-2　Fe-H_2O 系电位-pH 图，用于腐蚀的说明图

上述电位-pH 平衡图中，从金属腐蚀的角度看，有三类相区：1）金属处于热力学稳定状态的低电位区，例如图 2.1-1 中⑧—⑥线以下区域，在此相区内金属不可能发生腐蚀，故称为“不腐蚀区”或“免蚀”区；2）腐蚀区，例如图 2.1-1 中⑧—⑨—⑩—⑪线（标－6 数码的线）和纵轴所围区域；3）图 2.1-1 中标－6 数码的⑨—⑩—⑪线以右区域，表示与固相金属平衡的金属离子活度小于 10^{-6} mol/L，这样的腐蚀速率很小，可以忽略不计，认为“无腐蚀”，而且 Fe-H_2O 系 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 这两个相区是生成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 氧化物的相区，可能因形成致密的保护膜而抑制以后的腐蚀，因此叫钝化（passivation）区。如此划分这三种区域，就可以把图 2.1-1 变成图 2.1-3。像图 2.1-3 这样表明腐蚀状态的电位-pH 图叫做电位（E）-pH 腐蚀相图。

E-pH 腐蚀相图对于腐蚀研究和防腐蚀工作是很有用的。它可以根据电位-pH 值条件预示该金属是否可能发生腐蚀或因钝化而抑制腐蚀发展，也可指出防腐蚀的途径。例如图 2.1-3 中的 F 点，处于可能发生腐蚀的状态；若将电位降至不腐蚀区，即可从根本上防止腐蚀，此即阴极保护法；若将电位升高至钝化区，则可能实现腐蚀的抑制，这可用阳极保护法或添加阳极性缓蚀剂（钝化剂）或氧化剂来达到；若使溶液 pH 值升高，使之进入钝化区，例如往工业水中加入碱，使溶液 pH 值达到 10～13，也可减轻钢铁的腐蚀。

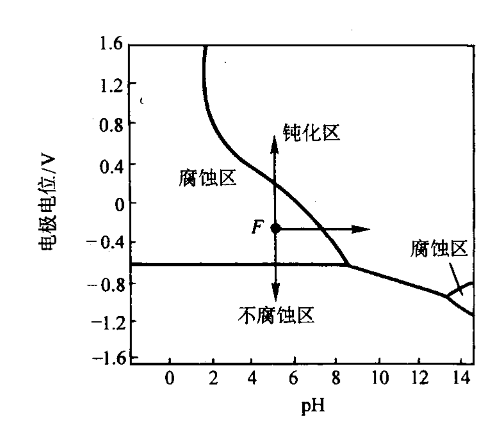


图 2.1-3　Fe-H_2O 系腐蚀相图

以上讨论的都是由热力学计算得出的电位-pH 图和由之导出的 E-pH 腐蚀状态图。实验证明，这些计算得来的 E-pH 腐蚀相图往往与实测结果不一致，实际应用时最好是使用实

测的 E-pH 腐蚀相图。

尽管如此，在许多情况下，电位-pH 图仍能预示金属在一定体系中腐蚀倾向的粗略情况。如果把钝化研究的成果充实到理论电位-pH 图中去，就得到所谓经验电位-pH 图，从而使电位-pH 图在腐蚀研究中更具有实际意义。

1.2　动力学概念

如前所述，在自然界中绝大多数金属都处于非稳定状态，腐蚀过程都会自发进行，所以金属的耐腐蚀性能实际上应主要看其在特定环境下的腐蚀速度，金属的腐蚀速度是动力学研究范畴。

腐蚀电池和电极反应：Evans 进行过一个著名的实验，说明金属材料在水溶液中的腐蚀过程是电化学腐蚀过程。他将金属锌片部分浸泡于敞开的氯化钾溶液中。锌片经腐蚀试验后在试片的下部覆盖着腐蚀产物$Zn(OH)_2$，腐蚀主要发生于试片的下部，而试片的上部，在溶液的水线下，金属表面仍保持光亮，只有彩虹色的透明的薄膜。

锌片的腐蚀是金属锌与溶解于溶液中的氧发生反应的结果，总的反应为：

$$Zn + {}^1/_2 O_2 + H_2O = Zn(OH)_2 \qquad (2.1\text{-}13)$$

这个反应可以通过两种途径进行，一是所有参与反应的粒子，即金属锌的原子、溶液中的氧分子和水分子三者同时碰撞在一起，当其能量超过反应的活化能位垒时，形成腐蚀产物$Zn(OH)_2$分子。显然，在这种化学反应的路径中，反应产物应该在化学反应发生的位置生成，由于靠近液面水线的溶液中溶解的氧分子浓度最高，靠近液面水线的位置腐蚀产物应该最多，这与实验现象不符。

另一种途径则是由两个“半反应”同时进行来完成的，“半反应”被称为电极反应。一个“半反应”是化合价为 0 的金属锌失去电子被氧化为正 2 价：

$$Zn = Zn^{2+} + 2e \qquad (2.1\text{-}14)$$

另一个“半反应”是化合价为 0 的氧分子得到电子被还原成为$Zn(OH)_2$ 中的 -2 价的 O^{2-}：

$${}^1/_2 O_2 + H_2O + 2e = 2OH^- \qquad (2.1\text{-}15)$$

反应式（2.1-14）与反应式（2.1-15）相加即得总反应式（2.1-13）。由于金属是电子的优良导体，电解质溶液是离子的优良导体，金属锌腐蚀的总反应就可以分成两个“半反应”各自在金属材料表面上最适合于其进行的地点同时进行。受氧扩散速度的影响，在靠近液面水线的溶液中溶解的氧分子浓度比溶液深处的高，因而此处的锌片表面适宜于进行式（2.1-15）反应，反应消耗掉的氧分子也容易得到补充使反应得以继续，反应产物 OH^- 离子使该处溶液层的 pH 值升高，易使锌片表面形成薄而紧密的彩色氧化锌膜，使反应式（2.1-14）难以进行。在溶液较深处，紧靠锌片表面的溶液中氧很快消耗完，不易得到补充，以及由于电迁移作用和金属离子的水解，造成此处锌片附近液层的 pH 值比较低，氯离子浓度比较高，使锌片的表面上不能被紧密的氧化物膜覆盖，只能生成疏松的腐蚀产物$Zn(OH)_2$，这有利于式（2.1-14）反应的进行，反应所生成的自由电子由金属传递到式（2.1-15）反应发生处而消耗掉。这种反应途径能完好地解释实验现象。

能将体系的化学能直接转化为电能的装置称为原电池。形成原电池的首要条件是这个化学反应是一个氧化还原反应，其次必须有一个适当的装置，使反应通过电极上的反应来完成。例如，如果把金属锌直接插入硫酸铜溶液中，则将发生如下所示的氧化还原反应：

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu \qquad (2.1\text{-}16)$$

此时反应直接在烧杯中进行，化学能没有转变为电能，而是转变为热能，使溶液温度升高。但是如果把氧化反应和还原反应分开进行，例如将锌电极插入硫酸锌溶液中，把铜电极插入硫酸铜溶液中，二者用一个半透性的隔膜隔开，这就构成铜锌原电池（又称丹尼尔电池），当用导线将两个电极接通时，将有电流通过，在两极上发生的反应为：

锌极

$$Zn = Zn^{2+} + 2e \qquad (2.1\text{-}17)$$

铜极

$$Cu^{2+} + 2e = Cu \qquad (2.1\text{-}18)$$

在锌电极上 0 价的锌原子放出电子被氧化为 +2 价的 Zn^{2+}，发生氧化反应被称为阳极（anode electrode），积聚的电子通过导线而流到铜电极上。在铜电极上 +2 价的 Cu^{2+} 得到电子被还原析出金属铜，发生还原反应被称为阴极（cathode electrode）。在物理学中由于规定电流的方向（电子流的反方向）是从正极到负极，所以铜电极是正极，锌电极是负极。原电池在外电路没有联通时，电池的两个电极输出端的电压称为原电池的电动势 E，它是阴极反应的平衡电位 E_C 与阳极反应的平衡电位 E_A 之差，即 $E = E_C - E_A$，E_C、E_A 可通过能斯特公式计算得出，此时有 $\Delta G = -nFE$，因 E 总是正的数值，总的反应自由能变化总是负值，所以原电池反应总是自发进行的。

如果将原电池的电极输出端用电阻可以忽略不计的导线短路连接，电池内电阻也可以忽略不计时，此时电池中的反应以最大程度的不可逆方式进行，而对外做的有用功为零，电池反应的化学能就全部转化为热能散失。如果电池的阳极反应是 Zn 转变为 Zn^{2+} 的反应式（2.1-14），阴极反应是 O_2 还原的反应式（2.1-15），因而电池中的总化学反应是锌的腐蚀反应式（2.1-13），这个短路的原电池所进行的过程实际上就是锌在氯化钾溶液中的腐蚀反应。在这种情况下，这个短路的原电池可以称为腐蚀电池。所以对于腐蚀电池可以归纳出下列三点。

1）腐蚀电池的定义是：只能导致金属材料破坏而不能对外界做有用功的短路原电池。

2）腐蚀电池作用的动力来自腐蚀反应的化学亲和势。

3）在腐蚀电池中，必须至少有一种物质的阴极还原反应的平衡电位高于腐蚀破坏的金属的阳极溶解反应的平衡电位。这种物质称为电化学腐蚀过程的去极化剂。

均匀的电化学腐蚀过程实质上就是去极化剂还原的阴极过程和金属的阳极溶解过程在同一金属材料上进行短路的原电池，而且这两个电极过程在金属材料表面上均匀发生。

电化学腐蚀过程中最常见的去极化剂是氧气和 H^+ 离子，它们的还原反应分别是：

$${}^1/_2 O_2 + H_2O + 2e = 2OH^- \qquad (2.1\text{-}19)$$

$$2H^+ + 2e = H_2 \qquad (2.1\text{-}20)$$

分别被称为吸氧反应和析氢反应。

由于金属在电解质溶液中的腐蚀是一个电化学腐蚀过程，其实质是形成了以金属为阳极的腐蚀电池，所以电解质的化学性质、温度、压力、流速、金属的特性、表面状态及组织结构和成分的不均匀性、腐蚀产物的物理性质等都对腐蚀过程有很大影响。通常腐蚀电池可分为宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池。

极化：腐蚀倾向判据是根据热力学基本原理，从金属与环境之间的平衡出发提出来的。而对于一个 $\Delta G < 0$ 的腐蚀体系，一旦腐蚀开始发生，即在固/液界面上有电荷交换，也就是有净电流流入或流出电极表面，此时电极就不再处于平衡状态，电极的实测电位就会发生变化。变化的大小与外部电流的大小和方向密切相关。电位变化的方向总是要阻止



平衡的破坏或是要促使其达到新的平衡，也就是要反抗电流的流动。无论对原电池或电解池来说，均是如此。当有电流流动时，对原电池而言，其阳极电位总是趋向正方向变化，而阴极电位则趋向负方向变化，使原电池的电位差变小。当电极上有净电流通过时，将引起电极电位偏离未通电时的电位，这种现象叫做电极的极化（polarization）。

仍考察典型的丹尼尔电池。在电池两极间用可变电阻 R、伏特计 V 和安培表 A 相连接，如图 2.1-4 所示。当电路断开时，用伏特计测得铜、锌电极的电位差约为 1 V。若接通电路，调节电阻 R，使 R 上通过小电流，测得的两电极电位差小于 1 V。R 上通过的电流越大，两电极的电位差则越小。若两电极完全短路，则电位差趋近于零。将 R 上流过的净电流值与丹尼尔电池电压间的关系用图来表示，就得到如图 2.1-5 所示的腐蚀极化图。当外电流为 I_1 时，锌电极的极化值（又称过电位）为 $\eta_{Zn} = \Delta E_a = E_b - E_{Zn}$，铜电极的极化值为 $\eta_{Cu} = \Delta E_c = |E_e - E_{Cu}|$，而极化后的电位差为 $\Delta E = E_e - E_b$，其值小于原电池的电动势。

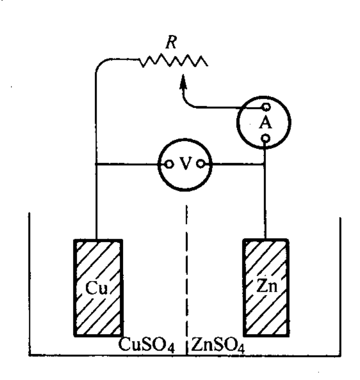


图 2.1-4 极化的丹尼尔电池

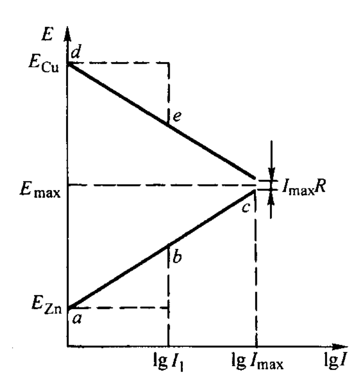


图 2.1-5 腐蚀极化图

电极的极化共有浓差极化、电化学极化、电阻极化三种类型，当两种极化同时存在时，称为混合极化。

在腐蚀进行过程中，受扩散过程的影响造成反应物或生成物在电极表面的浓度和溶液整体的浓度不同，由此引起电位的移动，称为浓差极化。极化值可通过能斯特公式计算得出。对析氢反应浓差极化过电位为：

$$\eta_c = \frac{0.059}{n}\lg\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \tag{2.1-21}$$

如果在腐蚀进行过程中，由于电极反应中的电荷传递过程缓慢，由此引起电位的移动，称为电化学极化。其反应的电流密度 i 与电化学极化过电位 η_a 有如下塔菲尔关系：

$$\eta_a = \pm \beta \lg \frac{i}{i_o} \tag{2.1-22}$$

如果在腐蚀进行过程中，由于电流通过电极表面时生成能使欧姆电阻增加的物质，由此产生的极化现象称为电阻极化。电阻极化过电位为：

$$\eta_r = iR \tag{2.1-23}$$

当同时存在浓差极化和电化学极化时，总的极化是浓差极化与电化学极化之和：

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \tag{2.1-24}$$

实际腐蚀过程中，在较低的腐蚀反应速度时，主要以电化学极化为主，而在较高的腐蚀反应速度时，由于扩散的影响，表现为浓差极化为主。

对于电化学腐蚀过程，腐蚀速度与腐蚀电流成正比，由腐蚀电流可计算出腐蚀速度，因而常用腐蚀电流表示腐蚀速度。而腐蚀电流与阴极、阳极电位之差成正比。在腐蚀电池中，由于阴极和阳极的极化作用使阴极电位降低、阳极电位升高，阴极与阳极电位之差降低，所以腐蚀电流下降，也即极化作用使腐蚀速度减小。影响极化的主要因素是电流，电流密度越大，极化作用越强。采用三电极体系可测定不同电流流过电极时的电极电位，把电极电位与电流密度的关系用曲线表示出来，就得到极化曲线（polarition curve）。单位电流密度变化所引起的电极电位变化值（$P = dE/di$）就叫极化率，极化率越大，腐蚀速率降低越快。

以金属在酸中析氢腐蚀的阴极反应为例，可看出有不同析氢过电位的阴极金属材料对腐蚀速度的影响。在不同的金属阴极上都进行着同样的阴极反应：

$$2H^+ + 2e = H_2$$

其起始电位虽相同，但不同金属上析氢反应的极化率却不同（析氢过电位 η_{H_2} 不同），故其腐蚀速率不同，这从极化图上可以明显看出（见图 2.1-6）。材料 1 阴极极化率大，曲线陡，与阳极极化曲线交于电流较小（I_1）的点，因而可能的最大腐蚀电流 I_1 小于极化率较小的材料 2 的 I_2。实例中，含汞、铝、铅杂质的锌在 0.25 mol/L 的 H_2SO_4 中的腐蚀速率反而较纯锌腐蚀速率为小，就属于这种情况，因为汞、铝、铅的氢过电位均较锌的为大。

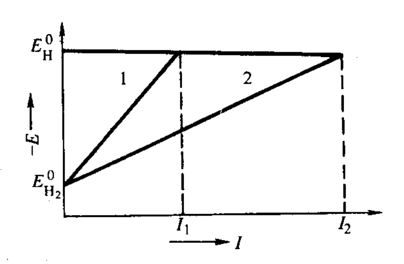


图 2.1-6 腐蚀电流与极化性能的关系
1—P_{C1}较大 2—P_{C2}较小

从上例可见，极化率对金属腐蚀速度有重大影响。按其影响程度来分，有阴极极化控制、阳极极化控制、电阻控制，以及混合控制，混合控制发生在阴极极化与阳极极化为同一数量级的场合。金属腐蚀过程的控制因素可以通过下式予以说明：

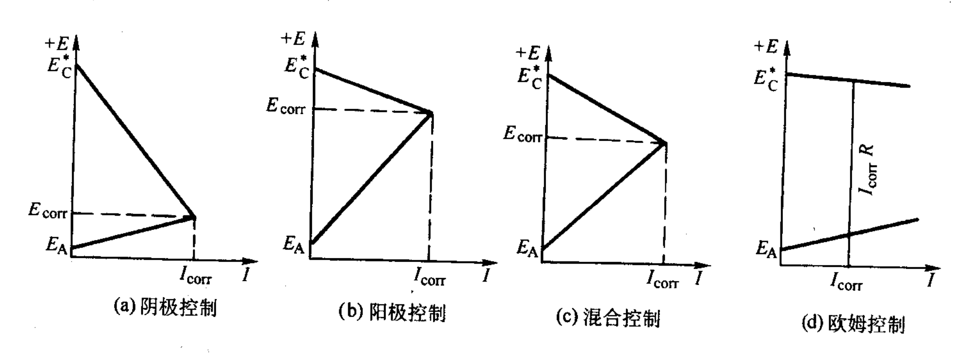
$$I_{corr} = R\frac{E_C^\circ - E_A^\circ}{P_C + P_A + R} \tag{2.1-25}$$

式中，I_{corr}为腐位电流；$E_C^\circ - E_A^\circ$ 为腐蚀体系中的阴极、阳极反应平衡电位差；P_C 和 P_A 分别为腐蚀过程阴极、阳极反应的极化率；R 为腐蚀体系的电阻。

从式（2.1-25）可看出，腐蚀速度不但取决于腐蚀电池阴极、阳极间的起始电位差 $E_C^\circ - E_A^\circ$（这是腐蚀推动力），而且也决定于阴极、阳极的极化率 P_C 和 P_A 以及体系的欧姆电阻 R，这三项都是阻力，其中任何一项明显超过另外两

项时，就成为该体系中腐蚀过程起控制作用的因素。金属腐蚀速度的控制因素通过极化图可更清楚更直观地表示出来，如图 2.1-7 所示。

当 R 很小时，若 $P_C \geqslant P_A$，I_{corr} 就主要取决于 P_C 的大小，称为阴极控制，见图 2.1-7a；相反，若 $P_A \geqslant P_C$，则 I_{corr} 主要决定于阳极极化，称阳极控制，见图 2.1-7b；如若 P_A 和 P_C 接近，阳、阴极极化同时决定腐蚀速度的大小，则称混合控制，见图 2.1-7c；如果腐蚀体系欧姆电阻很大，即 $R \geqslant (P_A + P_C)$，则腐蚀电流主要由电阻来决定，称为欧姆控制，见图 2.1-7d。



(a) 阴极控制 (b) 阳极控制 (c) 混合控制 (d) 欧姆控制

图 2.1-7　不同控制因素的腐蚀极化图

复合电位和复合电极：在上述腐蚀电池的介绍中，一直是把腐蚀电池的两个电极分别看作单一电极体系，即在一个电极表面上只进行一个电极反应。从理论上来讲，一个单一金属电极（或称孤立的金属电极）是不会发生腐蚀（氧化）的，因为腐蚀过程的进行必须有一个共轭的还原反应存在，以保证电极表面没有过剩的净电荷积累。在实际中，即使最简单的孤立金属电极也会发生腐蚀，说明金属表面至少同时发生两个不同的反应。瓦格纳等人建立的混合电位理论对于此类电化学腐蚀现象提出了较完善的解释。

混合电位理论认为：

1）任何电化学反应都能分成两个或更多个的局部氧化反应和局部还原反应；

2）在电化学反应过程中不可能有净电荷积累。

混合电位理论的上述假说，指明了电化学反应是由两个或多个氧化、还原分反应组成，并且其氧化总速度和还原总速度相等，亦即阳极反应的电流密度与阴极反应的电流密度相等。因此，当一种金属发生腐蚀时，金属表面至少同时发生两个不同的、共轭的电极反应，一是金属腐蚀的阳极反应，另一个是腐蚀介质中的去极化剂在金属表面进行的还原反应。由于两个电极反应的平衡电位不同，它们将彼此相互极化，低电位的阳极向正方向极化，高电位的阴极向负方向极化，最终达到一个共同的混合电位，或称稳定电位或腐蚀电位。

下面以铁的腐蚀为例，分析腐蚀电位建立过程。当铁产生腐蚀时，阳极电位将偏离其平衡电位向较正的方向移动，而阴极电位也将偏离其平衡电位向较负的方向移动，也就是说，此时实测到的电位既不是铁的平衡电位，也不等于氢电极的平衡电位，而是它们之间的某个中间值。

若铁浸在电解质溶液中，只有一个电极反应，并处于平衡态：

$$Fe^{2+} + 2e \underset{i_{a0}}{\overset{i_{c0}}{\rightleftharpoons}} Fe$$

当上述平衡被打破时，电极的溶解与沉积速度将不再相等。如果溶解速度 i_a 大于沉积速度 i_c，即 $i_a > i_c$，则电位将向正方向移动，即 $(E_a - E_{Fe}{}^{\circ}) > 0$。反之，溶解速度小于沉积速度，即 $i_a < i_c$，则电位将向负方向移动，$(E_c - E_{Fe}{}^{\circ}) < 0$。

若铁片上除了上述反应外，还存在着第二个电极反应，如在酸性溶液中的析氢反应：$2H^+ + 2e = H_2$，同理可得到类似的结果，只是相应的电位和电流数值不同而已。

当同一电极上同时进行两个不同的电极反应时，则由于它们各自反应物质的不同，两个电极反应都不能再维持平衡状态，而是耦成电偶。平衡电位较低的电极反应将主要向氧化方向进行，成为阳极反应，电位朝正方向移动；而平衡电位较高的电极反应，电位朝负方向移动。具体地讲，上例中 $E_{H_2} > E_{Fe}$，所以，反应 $Fe = Fe^{2+} + 2e$ 为阳极反应，电位正移；而反应 $2H^+ + 2e = H_2$ 为阴极反应，电位负移。当阳极、阴极极化曲线交于 S 点（$R = 0$）时，即意味着阳极反应放出的电子恰好全部被阴极反应所吸收，相应于 S 点的电位是整个金属电极的非平衡稳定电位，称之为混合电位。当金属腐蚀时，称之为腐蚀电位（$E_腐$、E_{corr}），或称自然腐蚀电位，相应于腐蚀电位的电流称为腐蚀电流（$i_腐$、i_{corr}）。图 2.1-8 定性地表示出了以上结果。

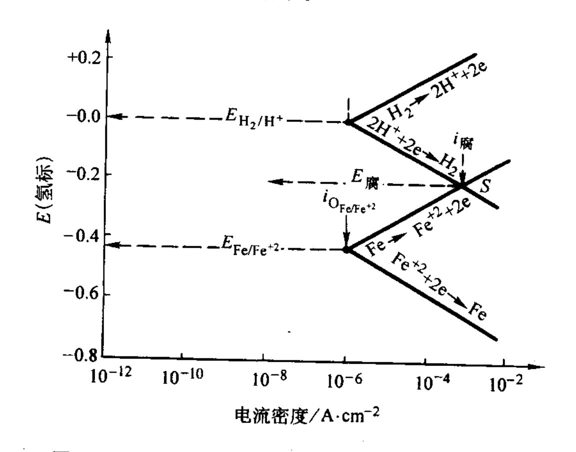


图 2.1-8　纯铁在酸溶液中的电极动力学行为示意图

在许多实际腐蚀体系中，环境更为复杂，可能存在二组或二组以上的氧化-还原体系，在这种体系中的电极或金属试样被称为混合电极，由于金属的优良导电性，金属整个表面只能处于一个电极电位值，这个电位就是混合电位。根据混合电位理论，氧化反应总速度与还原反应总速度相等，即两条总极化曲线的交点，相应于这点的电位即为混合电位或自然腐蚀电位，相应于这点的电流密度即为腐蚀电流密度或自然腐蚀电流。

由上综述可见，混合电位理论与总的极化动力学方程式（2.1-24）一起构成了近代电极过程动力学的基础。



钝化：钝化（passivation）是指某些金属和合金在一定的环境条件下失去化学活性成为惰性的现象。例如，电化序中较活泼的金属铝和钛，应较易被腐蚀，但铝在大气和中性水溶液中、钛在氯化物和许多酸中都非常耐腐蚀。经研究证明，这是因为在腐蚀过程中在金属材料表面生成了具有不良离子导体性质的氧化物膜所致，氧化物膜的存在使腐蚀过程的阳极溶解反应受到严重阻滞，电位显著升高达到高耐蚀状态，从而使腐蚀速度显著下降。

常用的工程结构材料如铁、镍、铬、钛及含有这些金属的合金都容易产生钝化现象，其他金属如锌、镉、锡等在有限的条件下也能呈现钝化现象。

图 2.1-9 示出了有钝化作用的金属的典型特性。这类金属的行为可以很方便地划分出四个区域：

AB ——电流随电位升高而增大，为活化溶解区；

BC ——电流急剧下降，处于不稳定状态，为活化－钝化过渡区；

CD ——随着电位的增加，电流几乎保持不变，这是稳定钝化区，或钝化区；

DE ——电流再次随着电位升高而增大，为过钝化区。

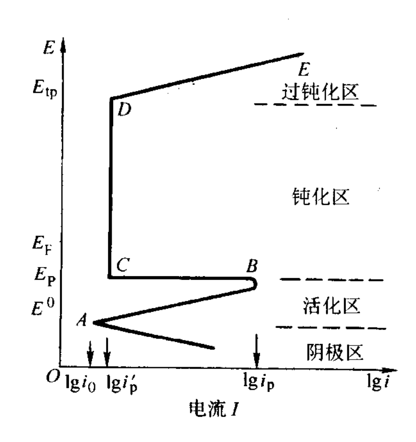


图 2.1-9 金属钝化过程的阳极极化曲线示意图

相应于 *B* 点的电流密度称为致钝（或临界）电流密度 i_p，电位为致钝电位 E_p；相应于钝化区的电流密度称为维钝电流密度 i'_p；相应于 *D* 点的电位称为过钝电位 E_{tp}。在活化区，金属以低价形式溶解；在钝化区，金属表面上形成了钝化膜，阻碍了金属的溶解过程；过钝化区的电极过程主要是析氧反应 $4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e$，以及钝化膜的破坏。

由上述可见，由于阳极极化，在不同的电极反应情况下，金属的电位处于不同的区段，因此，腐蚀速度也不同。将电位维持在钝化区，腐蚀速度很低，金属得到了保护。当然，金属的腐蚀电位是否能处于钝化区，不仅与阳极极化曲线钝化区范围的大小有关，而且也与阴极极化曲线的位置有关。

实际上，测定金属电极的阳极溶解曲线是在溶液中有去极化剂（通常是氧和 H_3O^+）的情况下进行的。所以实测的阳极极化电流密度是金属的阳极溶解电流密度与去极化剂阴极还原的电流密度绝对值的差值。视去极化剂还原反应的平衡电位与还原速度之不同，能钝化的金属电极的表观的阳极曲线主要有如下四种形式。

1）去极化剂还原反应的平衡电位 $E_{e,c}$ 低于金属的钝化电位 E_p。在外测的电流密度为零时，金属电极的电位为腐蚀电位 E_{corr}，由于 $E_{corr} < E_{e,c}$，而 $E_{e,c} < E_p$，所以腐蚀电位落在活化状态的阳极溶解区。故这一类型的表观阳极曲线如图 2.1-10，曲线形状比较接近于真实的阳极溶解曲线。图中表观阳极曲线上与真实阳极曲线不一致的部分用虚线表示。

由于在这种情况下腐蚀电位只能落在活化状态的阳极溶解区，所以虽然依靠外加的电流使其进行阳极极化能使金属电极的表面进入钝化状态，但只要将外电源切断，金属的表面就会自动回到活化状态，电位降低到 E_{corr}，因此，对于这一类阳极溶解行为的体系，金属的钝态要依靠外加阳极电流来保持。

2）$E_{e,c} > E_p$，但在钝态电位区间，去极化剂阴极还原电流密度的绝对值小于金属在钝态下的阳极溶解电流密度。

在这种情况下腐蚀电位也只能落在金属的活化状态阳极溶解电位区间，表观阳极曲线如图 2.1-11 上的虚线。这条曲线的形状与典型的阳极溶解曲线相似，但由于在钝化的电位区间，去极化剂还原反应的电流密度 $|I_c|$ 总是小于金属阳极溶解的电流密度 $|I_p|$，所以两者相等的电位，即腐蚀电位 E_{corr}，只能落在金属活化状态下的阳极溶解电位区间内。但是从这条表观的阳极极化曲线上可以测出弗雷德电位（活化电位）E_F 和钝化电位 E_p 的数值。

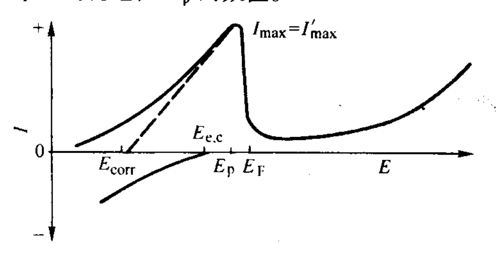


图 2.1-10 $E_{e,c} < E_p$ 情况下的表观阳极曲线

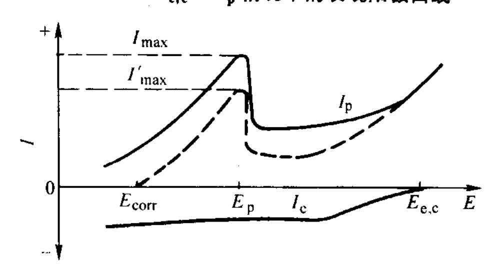


图 2.1-11 $E_{e,c} > E_p$，但在钝态电位区间 $|I_c| < I_p$ 情况下的表观阳极曲线

具有这种阳极行为的腐蚀体系，也像上一种类型那样，必须依靠外加的阳极电流来使金属表面处于钝化状态，而且一旦外加电流消失，金属表面会自动恢复到活化状态。

对于具有上两类阳极行为的腐蚀体系，在工业上都可以用阳极保护的方法进行保护。这就是用比较大的外加阳极电流使金属的表面钝化，并用比较小的外加阳极电流使金属表面保持钝化状态。

3）$E_{e,c} > E_p$，且在 $E = E_p$ 时，$|I_c| \geq I_{max}$。

在这种情况下，只能在金属保持钝化状态的电位区间找到一个电位值使得金属的阳极溶解电流密度与去极化剂的阴极还原电流密度的绝对值相等，故金属的腐蚀电位落在钝态电位区间。对于这样的体系来说，不必依靠外加的阳极电流就能自动进入钝化状态。这种体系叫做自钝化体系。这种体系的表观阳极曲线像图 2.1-12 上的虚线那样，从钝态的电位区间的腐蚀电位 E_{corr} 开始，单调地随着电位的升高而增大。故这一类型的表观阳极曲线同真实的金属阳极溶解曲线的形状差别很大，不能反映出金属表面从活化状态转变为钝化状态的过程和钝化电位 E_p 及活化电位 E_F 的数值。

4）$E_{e,c} > E_p$，且在钝化状态的电位区间 $|I_c| \geq I_p$，但在 $E = E_p$ 时，$|I_c| < I_{max}$。

在这种情况下，金属的阳极溶解电流密度与去极化剂还原的阴极电流密度的绝对值可以在三个电位下相等：一个在活化状态的电位区间（E_1），一个在钝化状态的电位区间

(E_2)，而另一个从活化状态过渡为钝化状态的电位区间(E_3)。过渡的电位区间的阳极曲线呈"负电阻"的特性，是不稳定的电位区间。所以实际上可能存在的腐蚀电位有两个：在活化状态下的 E_1 和在钝化状态下的 E_2。若金属的表面原来是处于活化状态，$E_{corr}=E_1$，则由于在 $E=E_p$ 时，$|I_c|<I_{max}$，腐蚀体系不能发生自钝化过程。由活化状态下的腐蚀电位开始进行阳极极化所得到的表观阳极曲线如图2.1-13上的虚线。起初外测阳极电流密度随着电位 E 的升高而增大。在金属电极的电位达到 E_p 时，也出现一个阳极电流密度极大值 I'_{max}，它比真实阳极溶解曲线上的电流密度极大值 I_{max} 小，其差值就是 $E=E_p$ 时的去极化剂阴极还原的电流密度的绝对值。随着金属电极的电位继续升高，金属表面转变为钝化状态。这时会发生一个有趣的现象：外测的电流转变为阴极电流。所以，在阳极极化曲线上出现阴极电流，是这一类型的特点。一些奥氏体不锈钢在溶有空气中的氧的稀硫酸溶液中的表观阳极曲线就具有这种特点。如以 $|I_-|$ 表示外测阴极电流密度的绝对值，则 $|I_-|=|I_c|-|I_p|$。然后随着电位的继续提高，就达到金属在钝化状态的电位区间的腐蚀电位 E_2。此时，$|I_c|=I_p$。电位高于 E_2 时，外测电流又重新成为阳极电流。

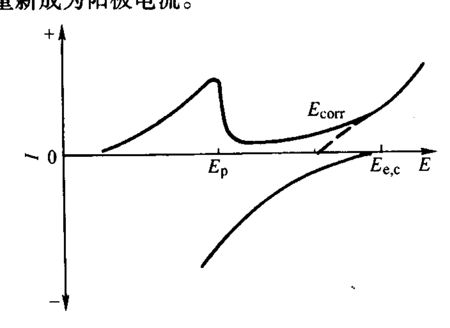


图2.1-12　$E_{e,c}>E_p$，且在电位 E_p 下 $|I_c|\geq I_{max}$ 时的表观阳极曲线

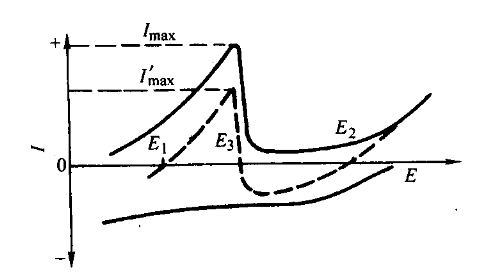


图2.1-13　腐蚀电位在活化状态和钝化状态下的表观阳极曲线

具有这一类型的阳极曲线的体系的一个重要性质是：虽然金属表面不能从活化状态转变为钝化状态，但只要利用外电源使金属的电位阳极极化到钝化状态区间，就可以依靠去极化剂的还原反应来维持金属的电位为钝化状态电位区间的腐蚀电位 E_2。

金属钝化的本质和金属钝化的机理是有待更深入研究的问题，基于长期以来有关钝化研究的结果，可以肯定：

1）水分子参与了钝化过程，并且介质中水分子的存在对于金属的钝化过程是必不可少的；

2）通常溶液的 pH 越高，致钝电流就越低；

3）钝化金属表面存在钝化膜，金属的电位越高，钝化膜越厚。

据此，现行的钝化理论主要有成相膜理论和吸附膜理论。

1.3　高温腐蚀

高温腐蚀是材料在高温下与各类介质环境发生的反应。环境介质的组分不同，材料与环境发生的反应也不同，因此就产生了不同的高温腐蚀形式。影响高温腐蚀的因素很多，除了高温之外，主要的因素如下。

环境：高温环境大体包括氢、氧、碳、氮、硫、卤族元素气氛，以及熔盐、液态金属等八大类。实际环境十分复杂，气氛并不单一，常常是不同活度（或分压）的各种气氛的组合，构成数以千计特征相似又相异的高温环境。

时间：根据各类设备、零部件使用条件不同，使用时间从火箭导弹的数分钟、航空发动机的几百小时、几千小时到原子能反应堆的几十万小时（要求安全运行40年）。

材料：从简单的一般碳钢、低合金钢、高合金钢、高温合金直至各类复合材料，门类繁多、品种复杂。

表2.1-2列举了各种设备在高温腐蚀环境下的腐蚀现象。环境介质的组分不同，材料与环境发生的反应也不同，因此产生了不同的高温腐蚀形式。目前认为主要高温气体腐蚀形式有：高温氧化、硫化、氮化、碳化等形态，此外还有高温液态金属腐蚀，高温熔盐腐蚀等在液态环境中的高温腐蚀，以及热腐蚀、钒蚀等沉积盐引起的高温腐蚀形态。

为便于研究和更好地认识高温腐蚀行为，将高温腐蚀行为分为三大类。第一类指在高温干燥的气体分子环境中进行，是金属材料与环境气体在界面化学反应的直接结果，被称为"高温气体腐蚀"。"干腐蚀"、"化学腐蚀"、高温氧化、硫化、混合气氛下腐蚀属于这一类。这类腐蚀的特点是腐蚀产物的性质和结构控制腐蚀过程。第二类是液态介质对固体金属材料的高温腐蚀，被称为"高温液体腐蚀"。通常是指燃气腐蚀、热腐蚀，在这类腐蚀中既有化学腐蚀，也有电化学腐蚀，既在界面反应，又有液态物质对固态表面的溶解。第三类指金属材料在含有腐蚀性的固态颗粒状质点的冲刷下发生的高温腐蚀，被称为"高温固态物质腐蚀"。这类腐蚀既有固态灰分与盐颗粒对金属材料的腐蚀，又有这些颗粒对金属表面的机械磨损，至今常被人们称为"磨蚀"或"冲蚀"。实际上高温腐蚀过程经常是上述类型的混合。

表2.1-2　高温腐蚀环境与腐蚀现象

设备或工艺	腐蚀环境	腐蚀现象	使用的主要材料、表面处理
		石油化工	
石油精炼，原油蒸馏	温度300～450℃，常压或减压，气氛是硫化氢、盐酸等成分	硫化	铬-钼钢，熔盐镀铝
接触改性	温度420～580℃，压力1.5～5 MPa，氢气及碳化氢的气氛	氢蚀	钼钢，铬-钼钢
接触分解	温度180～500℃，常压，存在着流动催化剂	硫化，由催化剂引起的磨损腐蚀	铬-钼钢，不锈钢
加氢脱硫	温度200～500℃，压力3.5～20 MPa，气氛为氢气、硫化氢、碳化氢	硫化，氢蚀	铬-钼钢，不锈钢，表面覆盖铝、铬等金属



续表 2.1-2

设备或工艺	腐蚀环境	腐蚀现象	使用的主要材料、表面处理
加热炉	温度 400～900℃或更高	氧化，硫化，尘化	铬-钼钢，不锈钢，铁、镍、钴及其合金
乙烯裂解	温度 700～900℃，压力 0.2～0.5 MPa，气氛为氢、水蒸气、乙烯及碳化氢	氧化，渗碳	HK40，Incoloy800
透平机			
航空发动机叶片	金属温度约 1 030℃，燃烧气氛中含有 O_2、CO、H_2O、SO_2 等成分，硫酸钠熔渣附着，有离心力、热应力等负荷	在复杂气氛下高温氧化，高温硫化，磨蚀等	镍基耐热合金，铬、硅等金属覆盖层
发电机叶片	金属温度约 980℃，燃烧气氛，钒的化合物、硫酸钠溶渣附着，离心力、热应力等负荷	在复杂气氛下高温氧化，高温硫化，钒的侵蚀、磨蚀等	镍基耐热合金，铬、铝等金属覆盖层
蒸汽涡轮叶片	高温高压水蒸气（H_2O），温度约 570℃，压力 24.6 MPa	高温高压水引起的氧化，磨蚀	铁素体系的不锈钢
锅炉			
过热器管（火焰侧面）	金属温度约 610℃，燃气在锅炉内局部处是还原气氛，有钒的化合物、硫酸钠溶渣附着（煤燃烧时常常是铁、钾的化合物）	在复杂气氛中高温氧化，高温硫化，钒的侵蚀，渗碳，腐蚀等	铬-钼钢，奥氏体不锈钢
过热器管（蒸汽侧面），空气预热器等	蒸汽温度约 570℃，压力约 25 MPa，温度 200℃以下，硫酸凝缩	水蒸气汽化，硫酸露点腐蚀	低合金钢
汽车			
汽车排气用的加热反应器	温度约 1 100℃，燃气（铅、磷、硫、氯、溴等化合物），冷热交变、振动	复杂气氛下高温氧化，氧化铅的存在加速腐蚀	奥氏体和铁素体不锈钢，表面覆盖铬铝等金属
CO 转换	温度约 850℃	复杂气氛下高温氧化	奥氏体和铁素体不锈钢
燃烧拉圾炉，锅炉过热器管			
燃烧垃圾炉，锅炉过热器管	燃烧室温度 750～950℃，燃气（少量二氧化硫、盐酸、氯气明显增多，局部处具有还原气氛）	复杂气氛下高温氧化，由于盐酸气、氯气会加速氧化，由碱融盐引起的热腐蚀、腐蚀等	铬、钼钢表面覆盖铬金属
核反应堆热交换器			
轻水冷却	温度 260～300℃，水及水蒸气	由高温水引起的应力腐蚀	奥氏体不锈钢，镍基合金
液态金属冷却	温度 400～700℃，液态钠	脱碳，液态金属腐蚀	奥氏体不锈钢
氦冷却	温度 750～1 000℃，氦	内氧化，脱碳	铁-镍耐热合金，镍基耐热合金
煤液化，气化	液化温度约 450℃，汽化温度约 1 030℃，气氛为氢、水蒸气、一氧化碳、硫化氢、固体微粒	高温硫化，腐蚀等	铬-钼钢，不锈钢
磁流体（MHD）发电			
磁流体（MHD）发电	温度 2 000～3 000℃，高温高速等离子气体	高温氧化，磨损	镍-铬-铁系耐热合金
热处理炉			
渗碳、渗氮、盐浴炉	渗碳：900～940℃ 渗氮：520～530℃ 熔盐：800～1 300℃	渗碳，渗氮损伤，熔盐腐蚀	耐热铸件

高温氧化热力学：金属在高温环境中是否腐蚀以及产生何种腐蚀产物是研究高温腐蚀必须首先解决的问题，由此产生了金属高温腐蚀热力学。由于高温反应速度快，所以在氧化物/气体界面和金属/氧化物界面上在局部范围内反应可能达到平衡，这要比在常温下的腐蚀反应能够更有效地应用热力学的研究方法。

现在已有多种系统化的热力学相图，其中包括：

1）氧化物、硫化物、碳化物等化合物的标准生成自由能 ΔG_T° 与温度 T 的关系图；

2）挥发性氧化物相图，各种化合物蒸汽压可以表达为环境气体分压的函数；

3）金属及合金在单元和二元气体中的相平衡。

目前，高温腐蚀热力学的研究发展较快，人们已经由通过人工热力学计算发展到根据相图进行热力学判断。现代计算机技术为高温腐蚀热力学的发展提供了有利的条件，使许多复杂体系的高温热力学相图的绘制成为可能。

氧化动力学：如果热力学是判断金属高温氧化的可能性和方向性，那么动力学则是讨论金属高温氧化的速度问题。

金属的氧化速度通常用单位面积的重量变化 Δm（mg/cm^2）来表示，有时也用氧化膜生长的厚度 Δy（mm）或系统内氧分压或单位面积上氧的吸收量来表示。膜的厚度与氧化增重可用下式来转换：

$$y=\frac{\Delta m\times MO_x}{MO_2\times D} \qquad (2.1\text{-}26)$$

式中，y 为膜的厚度；Δm 为单位面积氧化增重；MO_x 及 MO_2 为氧化物及氧的相对分子质量；D 为氧化物的密度。

表征金属氧化物过程动力学的方法很多，恒温动力学曲线是最常用的方法。它不仅可以提供许多氧化机理的信息，如氧化过程的速度限制环节、氧化膜的保护性、反应的速度常数以及过程的能量变化等，而且还可以作为工程设计的依据。

金属高温氧化的恒温动力学大体上遵循如下规律。

1）直线规律　说明氧化时形不成保护性氧化膜，氧化速率恒定不变，其动力学方程为：

$$y=k_1t+c \qquad (2.1\text{-}27)$$

2）抛物线规律　说明当氧化时，初期氧化加速进行并形成氧化膜，氧化膜形成后，它有一定的保护性，对继续氧化起阻挡作用。多数金属及合金氧化时遵循抛物线规律，其表示方程式为：

$$y^2=2k_pt+c \qquad (2.1\text{-}28)$$

3）立方规律　说明氧化时随时间的增加，氧化速率比平方抛物线规律更慢。此规律多在低温薄氧化膜的场合下出现，其表示方程式为：

$$y^3=3k_ct+c \qquad (2.1\text{-}29)$$

4）对数与反对数规律　许多金属在低温下或中温时氧化服从于对数与反对数规律，用指数关系式表示为：

$$\frac{dy}{dt}=Ae^{-By},\ y=k_1\lg(k_2t+k_3) \qquad (2.1\text{-}30)$$

$$\frac{dy}{dt}=Ae^{(\frac{B}{y})},\ 1/y=k_4-k_5\lg t \qquad (2.1\text{-}31)$$

图2.1-14中列出了各式氧化规律的动力学曲线。应当指出，其他类型的高温腐蚀－硫化、氮化等都服从上述动力学规律。

要理解宏观唯象的动力学规律，应从氧化膜的形态和微观形成机制着手。金属氧化时，表面上形成的氧化膜一般为固态，但是根据氧化膜的性质不同，有些金属的氧化物为液态，有的为气态。例如在1 093℃下的大气中，铬、钼和钒被氧化时，其氧化物呈不同状态：

$$2Cr+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow Cr_2O_3$$　固态

$$2V+\frac{5}{2}O_2\longrightarrow 2V_2O_5$$　液态，熔点为658℃

$$Mo+\frac{3}{2}O_2\longrightarrow MoO_3$$　气态

很显然，只有固态的 Cr_2O_3 才有保护性，而 V_2O_5 和 MoO_3 不但无保护性，反而表现为加速氧化。

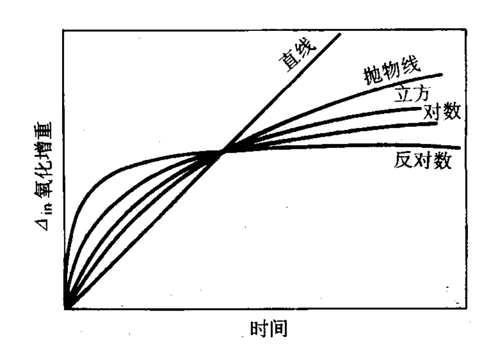


图2.1-14　金属氧化的各种动力学曲线

实践证明，并非所有的固态氧化膜都具有保护性，其保护性取决于高温稳定性，氧化膜的完整性、致密性，氧化膜的组织结构和厚度，膜与金属的相对热膨胀系数以及氧化膜的生长应力等因素。在这些因素中，氧化膜的完整性和致密性是至关重要的，而这又与膜的组织结构和高温稳定性密切相关。在实际应用中，合金的抗高温腐蚀性能是通过选择性氧化形成 Cr_2O_3、Al_2O_3 和 SiO_2 保护性氧化膜来实现的。保护性氧化膜形成的必要与充分条件可以参见相关文献（朱日彰，1995）。

金属氧化后生成氧化膜，氧化膜厚度与温度、时间有关，温度越高，时间越长，氧化层越厚。Paterson 和 Retting 对2.25Cr1Mo钢在热蒸汽介质环境下工作，其氧化层厚度与使用时间的关系在一定温度条件下的变化规律进行了研究，将实验结果示于图2.1-15中。

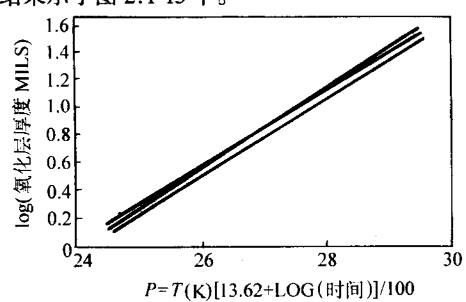


图2.1-15　2.25Cr1Mo钢在热蒸汽环境下其氧化层厚度与时间-温度参数的相关关系

实验证明，不管高温管曾经在何种温度、何种应力下运行了多少时间，其寿命的损耗程度总可以等效于在某一固定的金属温度及特定的应力条件下服役了相同的时间，这个等效的金属温度就称为金属当量温度。Evans 对0.5Cr-0.5Mo-0.25V钢的高温氧化和剩余寿命的关系进行了研究，证明氧化层与剩余寿命存在密切的相关性。随着超声波技术用于测定内氧化膜厚度的成熟，氧化层厚度测量法已发展成了对蒸汽介质炉管寿命预测的重要工具。

热腐蚀：金属材料在高温下由于环境因素反应而沉积在其表面上的沉积物在氧和其他腐蚀性气体同时作用下而加速腐蚀的现象称为热腐蚀。最典型的例子就是燃气轮机在高温含硫的燃料和含盐的环境中由于燃烧而沉积在其叶片上的硫酸盐的加速腐蚀现象。

热腐蚀的特征是：①首先是在金属材料表面沉积了一层硫酸盐或其混和盐膜；②在短时期内，腐蚀速率较慢，主要是由于氧与合金中的铬或铝在其表面形成了具有一定保护性的氧化膜（Al_2O_3 或 Cr_2O_3），此时硫刚开始扩散；③由于熔融盐膜中的硫穿透氧化膜扩散到合金中形成了硫化物，氧化物溶解到盐中并在氧化膜中产生了很大的生长应力而破坏了氧化膜，使它变得疏松多孔，同时也使盐的成分变得更富于腐蚀性；④从显微组织上来看，在表面层是疏松多孔的无附着力的氧化物及硫化物，在合金内部已有沿晶界分布的硫化物。

根据产生热腐蚀的温度不同，可将热腐蚀分为高温热腐蚀和低温热腐蚀两类。高温热腐蚀是指在温度范围为825～950℃时产生的热腐蚀，特别是当温度高于884℃（纯硫酸钠的熔点）时，沉积的盐膜处于熔融状态。其典型的显微组织是由于形成硫化物而耗尽了基体中参加反应的元素。低温热腐蚀是指发生在温度为650～750℃之间的热腐蚀。虽然从温度上来讲整体盐膜未达到熔点，但是由于金属硫化物的熔点较低，容易生成熔点更低的金属-金属硫化物共晶体，例如 Ni_3S_2 的熔点为787℃，而 Ni-Ni_3S_2 共晶熔点只有645℃。这样表面的局部盐膜已成为熔融状态，从而加速了高温腐蚀。

DeCrescente 和 Bornstein 根据航空发动机的工作条件从热力学上分析了硫酸钠的形成与沉积，可能的化学反应如式（2.1-32）和式（2.1-33）：



$$2NaCl + SO_2 + {}^1/_2 O_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl \quad (2.1\text{-}32)$$

$$2NaCl + SO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HCl \quad (2.1\text{-}33)$$

生成的硫酸盐或混合盐膜在一定的高温下呈液态，加速金属材料的腐蚀。

图 2.1-16 是 900℃下纯镍表面涂 Na_2SO_4 和未涂 Na_2SO_4 两种试样在压力为 10^5 Pa 的氧和二氧化硫（体积分数占 4%）气体中的高温腐蚀增重曲线。可以看出，涂盐后纯镍的腐蚀速度大大增加。

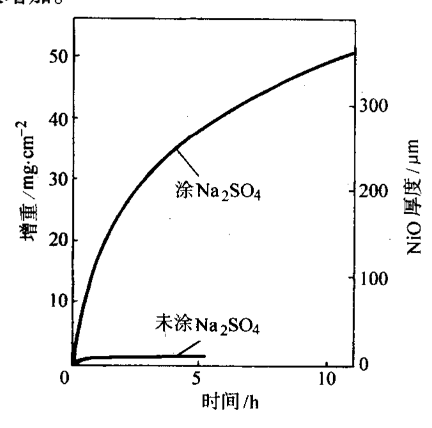


图 2.1-16 纯镍和表面涂 Na_2SO_4 的镍在压力为 10^5 Pa 的 O_2 + 4% SO_2（体积分数）中 900℃下的腐蚀增重曲线

图 2.1-17 所示为不同温度下表面涂有 1 mg/cm² Na_2SO_4 的 IN 738 合金在压力为 10^5 Pa 的 O_2 中的增重曲线。可以看出，热腐蚀分为两个阶段：孕育期和加速腐蚀期。在孕育期，合金被氧化，在其表面形成保护性氧化膜。之后，在氧化膜下可能形成某些硫化物，并造成氧化膜破裂，由此熔盐开始穿过氧化膜与合金表面反应。到一定程度时，表面氧化膜将丧失保护作用，从而使热腐蚀进入加速阶段。

热腐蚀的机理是错综复杂的，由于热腐蚀过程中存在熔盐，所以人们普遍认为热腐蚀既有化学腐蚀又有电化学腐蚀；既包括界面化学反应又包括液态熔盐对氧化膜的溶解作用。目前提出的热腐蚀机理主要有硫化－氧化模型，酸碱熔融模型，电化学微电池模型等。

1.4 非金属腐蚀

非金属材料由于其组成和结构状态不同于金属材料，因此，非金属材料的腐蚀行为也不同于金属材料的腐蚀。由于绝大部分非金属材料是非导电体，所以一般不存在电化学腐蚀，主要是物理腐蚀和化学腐蚀。

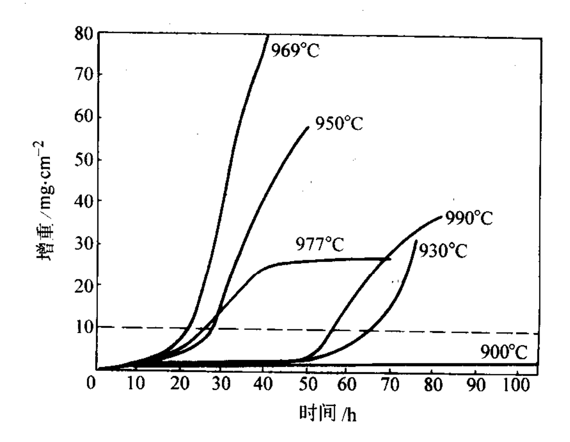


图 2.1-17 不同温度下表面涂有 1 mg/cm² Na_2SO_4 的 IN 738 合金在压力为 10^5 Pa 的 O_2 中的增重曲线

非金属材料也会产生应力腐蚀破裂，例如，聚乙烯、有机玻璃、不透性石墨在化学介质和应力的同时作用下所产生的破裂。非金属腐蚀破坏的主要特征是材料物理、力学性能的变化和外形的破坏，材料可以是失重，但在大多数情况下则是增重。下面分别讨论有机材料和无机材料的腐蚀。

（1）有机材料的腐蚀

塑料和橡胶是使用最广泛的工程材料，这里主要讨论塑料和橡胶的腐蚀。塑料作为防腐蚀材料已广泛地应用于化工防腐蚀领域，但对防腐蚀理论还有待于探讨、深化，使之逐渐成熟。塑料腐蚀是一个十分复杂的过程，在实践中，应根据已掌握的理论对具体问题进行具体分析，以求科学、合理、经济。表 2.1-3 列出了常见塑料的腐蚀及损伤过程。

为便于分析问题，把塑料的腐蚀分成物理腐蚀和化学腐蚀两大类。

物理腐蚀：塑料部件在介质中受到介质分子的作用，使塑料部件表面大分子逐渐松动离开部件表面而进入介质，从而使部件表面层松动，厚度减薄，而这个过程由浅入深，使部件的强度逐渐降低，直至失去使用价值。

表 2.1-3 塑料的腐蚀及损伤过程

顺序	环境		过程	顺序	环境		过程
	化学	其他			化学	其他	
1	氧	中等温度	化学氧化	6	水及水溶液	应力	应力腐蚀
2	氧	高温	燃烧	7	水或水汽	微生物	生物腐蚀
3	氧	紫外线	光氧化	8	—	热	热解
4	水及水溶液	—	水解	9	—	辐照	辐射分解
5	大气中氧、水汽	室温	风化				

物理腐蚀过程一般分为两个阶段。第一阶段：塑料在介质中受到介质温度或压力等因素的作用，使介质分子活动活跃，“攻击”塑料表面的大分子间隙，使大分子链节松动，呈现塑料表面溶胀。第二阶段：在介质分子成群结队“攻击”下，塑料表面的大分子被迫“拉下”而进入介质，完成腐蚀过程。

物理腐蚀的实际过程并非十分机械地使塑料表面大分子一层一层脱离本体进入介质，而有可能还伴随着化学腐蚀的过程。在物理腐蚀过程中，介质分子对塑料界面有两个过程，这就是渗透过程及吸收过程。另外还有一个残余应力的作用。

渗透：渗透是外来物质（介质）透过塑料表面的大分子间隙，透迤弯曲通过塑料层，这样久而久之，就会使塑料管道或塑料部件溶胀，扩大其大分子间隙，失去强度而呈现腐蚀现象。介质的渗透一般归纳为三个方面：一是介质经塑料基体中的分子级空穴逐步迁移，这一部分渗入量不大，但分布很广，影响也大。二是介质经塑料基体中的微裂纹、微气孔在毛细管作用下渗入基体，这部分渗透是局限性的，只会引起局部性的腐蚀现象。另外介质沿着微裂纹渗入到末端时，因毛细比压作用，会扩大裂纹。三是介质经填充塑料中

的填料与塑料间的界面孔隙渗入时，因界面的浸润总是不完全的，故有不少的空隙存在于界面，其渗入量较大，可产生很严重的破坏性腐蚀。

图2.1-18指出，聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）的抗拉强度随着在95℃热水中的浸渍时间增加而显著地降低，说明溶剂的渗入，可显著地降低塑料的力学性能。

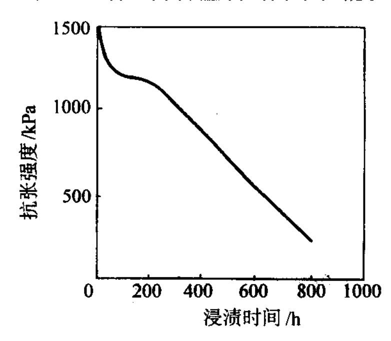


图2.1-18　95℃时PBT的耐热水性

渗透的另一种现象是，在环境应力的作用下，塑料吸收某种介质而引起破坏性开裂。例如，尼龙牙刷蘸鞋油擦皮鞋时，其牙刷的毛会出现一撮一撮的脱落。这是鞋油溶剂渗透到尼龙本体以后产生溶胀和应力的共同作用所致。

一般认为，拉应力可降低化学反应的激活能，促进应力腐蚀开裂。也可能是应力使大分子距离拉开，增加了渗透及局部溶解。

吸收：吸收是外来物质（介质）保留在塑料层内。几乎所有塑料都要吸收少量与它接触的液体或气体介质，因为塑料内部的分子之间或加有填料的塑料层与填料之间，总是存在着超微孔隙，给介质分子提供“侵入”空间，并在其中扩散迁移。表2.1-4列出了聚四氟乙烯对常用化学物质的吸收数据。

化学腐蚀：塑料制件在介质分子的作用下，其高分子结构被破坏或起化学反应，生成其他物质进入介质而导致塑料制件的失强、变形等现象，失去使用价值。化学腐蚀主要表现为失重、变色、氧化及分解。化学腐蚀主要是发生不可逆的化学反应，包括两类：一类是与酸、碱、盐类的水溶液发生化学反应，另一类是发生气体氧化反应。

例如，聚苯乙烯（PS）在硫酸中的腐蚀是：

$$\left(CH-CH_2\right)\text{（CH上接苯环）} \xrightarrow{H_2SO_4} \left(CH-CH_2\right)\text{（CH上接带}-SO_2OH\text{的苯环）} \qquad (2.1\text{-}34)$$

聚乙烯（PE）的氯化腐蚀反应是：

$$\left(CH_2\right) \xrightarrow{Cl_2} \left(CHCl\right) \qquad (2.1\text{-}35)$$

表2.1-4　聚四氟乙烯对常用化学物质的吸收

化学物质	接触温度/℃	接触时间	增重/%	化学物质	接触温度/℃	接触时间	增重/%
10%盐酸	25	1 a	0	丙酮	25	1 a	0.3
	50	1 a	0		50	1 a	0.4
	70	1 a	0		70	14 d	0
20%盐酸	100	8 h	0		78	4 d	0.5
	200	8 h	0	苯	100	8 h	0.6
10%硝酸	25	1 a	0		200	8 h	1.0
	70	1 a	0.1	四氯化碳	25	1 a	0.6
30%硫酸	25	1 a	0		50	1 a	1.6
	70	1 a	0		70	14 d	1.9
	100	1 a	0		100	8 h	2.5
	200	8 h	0		200	8 h	3.7
10%氢氧化钠	50	1 a	0	醋酸乙酯	25	1 a	0.5
	70	1 a	0.1		50	1 a	0.7
	100	8 h	0		70	14 d	0.7
50%氢氧化钠	25	1 a	0	甲苯	25	1 a	0.6
10%氢氧化胺	70	1 a	0.1		50	1 a	0.6
					70	14 d	0.6

注：表中单位符号a、d、h分别表示为年、天、小时。

表2.1-5列出了一些非金属材料在硫酸中的耐蚀性，要着重指出的是，对塑料、橡胶和弹性体等的耐蚀性随配方不同（如加入增塑剂、填料等）会有很大的变化。

可见与H_2SO_4介质接触的塑料最好用不含H、O的高分子材料。事实确实如此，人称“塑料王”的聚四氟乙烯，在它的分子结构中不含有H、O两元素，所以不被H_2SO_4腐蚀。在化学腐蚀过程中，要考虑塑料的结构特性，也要考虑介质的腐蚀性。这是一对同时存在的矛盾，在实际工作中应统一解决。又如聚甲醛塑料在酚类介质中工作时，其耐蚀性欠佳，其原因是聚甲醛塑料表面常有甲醛逸出与酚类起化学反应，从而加速聚甲醛塑料的腐蚀。

塑料、橡胶及其他高分子化合物在光、热、氧等其他因素作用下性能变坏的过程称为老化。它是高分子化合物最主要的化学腐蚀形式。

表 2.1-5　一些非金属材料在硫酸中使用的浓度和温度极限

材　　料	温度/°F	
	常　温	高　温
聚氯乙烯（PVC-1 型）（硬材）	93%	93%，150°
聚氯乙烯（PVC-2 型）（高冲击型）	93%	93%，130°
聚偏二氯乙烯	60%	50%，125°
聚乙烯（高密度）	98%	98%，125°
聚丙烯	98%	—200°
氯化聚醚	98%	60%，220°
ABS	60%	10%，140°
四氟和三氟塑料	100%	100%，400°
聚酯	80%	75%，150°
环氧	90%	75%，200°
酚醛	90%	70%，200°
丁基橡胶	75%	50%，175°
氯丁橡胶	75%	50%，185°
氯磺化氯乙稀	93%	—
硼玻璃	一切浓度	一切浓度，600°
耐酸磁砖	一切浓度	一切浓度，600°
酚醛石棉塑料	60%	50%，250°
不透性石墨	100%	96%，175°
天然橡胶（软）	70%	60%，170°
天然橡胶（硬）	80%	60%，180°
木材（柏木和红木）	8%	5%，125°

注：1°F = $^5/_9$℃。

在光对高分子材料的老化过程中，不同的材料对光线有不同的敏感波长，在敏感波长内的光对高分子材料有强烈的破坏作用。例如，橡胶吸收光（特别是紫外光）后，橡胶分子链端形成活性基，并与氧起氧化反应，同时引起橡胶的异构化，促进橡胶的断裂和交联，从而使橡胶丧失弹性和产生龟裂。对塑料而言，聚氯乙烯的敏感波长为 310 nm（3 100 Å），聚乙烯为 300 nm（3 000 Å）。

热不仅使高分子材料发生裂解，而且促进高分子材料的氧化过程。例如，橡胶在一般情况下，温度每升高 10℃，氧化速度约增加一倍；当温度达到 120℃以上时，氧化速度就相当快了。因此，在常温下，橡胶制品可用几年，而在 100～200℃使用时，一般的橡胶则只使用几个月甚至几天就失去了弹性和强度。

空气中的氧和臭氧对高分子的老化影响很大。氧和臭氧可与橡胶、塑料起氧化反应，引起橡胶分子发生交联反应，使橡胶失去弹性，并使塑料中的增塑剂被氧化成可挥发的氧化物从而使塑料变脆。

（2）无机非金属材料的腐蚀行为

除金属材料、高分子材料以外的几乎所有的材料都可称为无机非金属材料。传统意义上的无机非金属材料主要包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种，其化学组成大多属于硅酸盐类。除硅酸盐类无机非金属材料以外，氧化物、非氧化物和其他盐类的非硅酸盐类无机非金属材料发展异常迅猛，这部分材料又称为新型无机非金属材料，人们习惯上将其划分为结构陶瓷和功能陶瓷。将具有机械功能、热功能和部分化学功能的陶瓷列为结构陶瓷，而将具有电、光、磁、化学和生物特性，且具有相互转换功能的陶瓷列为功能陶瓷。

无机非金属材料主要是以离子键、共价键或离子-共价混合键为主，具有比金属键和纯有机共价键更高的键能，从而赋予材料本身高熔点、高强度、高硬度、耐腐蚀、耐磨损以及抗氧化等基本属性。

各种硅酸盐材料和各种天然石料是无机非金属材料中最常用的。硅酸盐材料主要由二氧化硅、氧化铝、氧化钠、氧化钾、氧化镁、氧化钙等成分组成。硅酸盐材料由于其组成和结构而具有高于有机材料的良好耐腐蚀性能。

玻璃：玻璃结构的现行理论主要有两种，无规则的网络模型理论和聚合物型理论。无规则的网络模型理论认为，玻璃是缺乏对称性及周期性的三维网络，其中结构单元不像同成分的晶体结构那样，作长期性的重复排列，图 2.1-19 为二维玻璃结构的示意图。

聚合物型理论认为玻璃是硅链组成的聚合物。熔态玻璃冷却时，结合链增加形成聚合物分子，这些聚合物的移动性低，很难重新组合形成晶体，凝固后仍保持聚合物型结构。

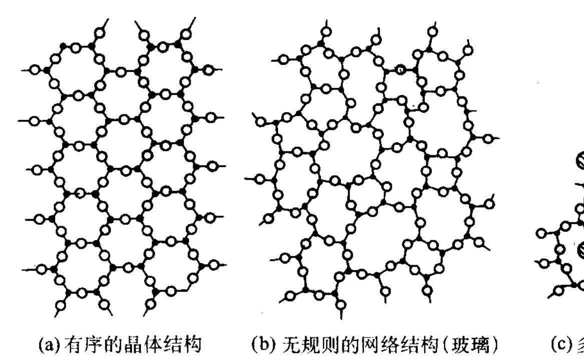


图 2.1-19　二维玻璃结构的示意图

玻璃与水接触时，可以发生溶解和化学反应。化学反应包括水解及在酸、碱、盐水溶液中的腐蚀。玻璃的耐碱性较差，这是因为碱能溶解玻璃中的二氧化硅，从而使玻璃受到彻底的腐蚀破坏。碱的浓度越高，玻璃的腐蚀越严重，如果是熔融碱，其腐蚀就更严重了。当玻璃长期与水接触或受潮时，玻璃中的硅酸钠可与水分和空气中的二氧化碳作用生成氢氧化钠，氢氧化钠又会与玻璃中的二氧化硅发生作用，结果使玻璃发生腐蚀，玻璃表面将出现白斑，透明度降低。不过玻璃在水或沼气条件下腐蚀过程的反应速度非常缓慢，一般不易被人们所察觉。表 2.1-6 列出了各类玻璃在酸及碱中的腐蚀数据。

由氧化钠和二氧化硅组成的玻璃浸入盐酸等酸性介质中时，玻璃中的氧化纳将与酸作用而使玻璃受到腐蚀。剩下的二氧化硅则使玻璃呈多孔状结构，从而使玻璃的强度显著降

低，由此可见，碱金属氧化物被酸腐蚀是玻璃耐酸性能下降的主要原因。尤其在氢氟酸中，玻璃所受到的腐蚀更为严重。

表 2.1-6 各类玻璃在酸及碱中的腐蚀数据

玻璃类型	康宁牌号	腐蚀失重/mg·cm⁻²	
		5%HCl 100℃，24 h	5%NaOH 100℃，5 h
96%SiO_2	7900	0.000 4	0.9
硼硅酸盐玻璃	7740	0.005	1.4
钠钙玻璃（灯泡用）	0080	0.01	1.1
铅玻璃（电器用）	0010	0.02	1.6
硼硅酸盐玻璃(封装钨丝)	7050	选择性腐蚀	3.9
高铅玻璃	8870	崩解	3.6
铝硅酸盐玻璃	1710	0.35	0.35
耐碱玻璃	7280	0.01	0.09

2 腐蚀失效类型

金属腐蚀的分类可有多种分类方法。例如，根据腐蚀历程可分为化学腐蚀和电化学腐蚀；根据腐蚀过程进行的条件可分为干腐蚀和湿腐蚀；根据产生腐蚀的环境状态可分为自然环境腐蚀和工业环境腐蚀；根据腐蚀形态可分为全面（均匀）腐蚀和局部腐蚀，局部腐蚀又可分为孔蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀破裂、氢腐蚀（氢鼓泡、氢脆）等。

局部腐蚀是金属材料最常见的破坏形态，危害很大，因为很难估算其腐蚀速度，所以至今仍然是腐蚀与防护科技工作者的主要研究对象。各类腐蚀失效事故的实例统计结果有：全面腐蚀占17.8%，局部腐蚀占82.2%，其中应力腐蚀断裂为38%，点腐蚀为25%，缝隙腐蚀为2.2%，晶间腐蚀11.5%，选择性腐蚀2%，焊缝选择性腐蚀0.4%，磨蚀等其他腐蚀形态为3.1%。可见局部腐蚀中最常发生的是应力腐蚀断裂（包括氢损伤及腐蚀疲劳），其次为点腐蚀和晶间腐蚀。

下面根据腐蚀形态分类讨论各种腐蚀。

2.1 全面（均匀）腐蚀

全面（均匀）腐蚀是指在金属表面上发生的比较均匀的大面积腐蚀。它的特征是在暴露的全部或大部分表面积上腐蚀均匀。例如一块钢或锌浸在稀硫酸中，通常是在全部表面上以均匀的速度溶解，屋顶铁皮在全部外表面显示出基本上同一程度的锈蚀。根据金属厚度的减薄或单位面积上金属的失重，可以测量出其腐蚀速率，据此可以估算其寿命，因此从技术观点来看均匀腐蚀形态并不重要。

金属腐蚀速度可用重量变化、厚度变化等指标来衡量。而对于电化学腐蚀，当无其他副反应存在时，其速度可用阳极电流密度来表示，并可通过法拉第定律换算成重量变化或厚度变化。

用失重或增重方法表示腐蚀速度时［g/（m²·h）］有：

$$v_{失重} = \frac{W_0 - W_1}{S_0 t} \tag{2.1-36}$$

$$v_{增重} = \frac{W_2 - W_0}{S_0 t}$$

式中，W_0 为试样原始重量，g；W_1 为试样清除腐蚀产物后的重量，g；W_2 为未清除腐蚀产物时试样重量，g；S_0 为试样表面积，m²；t 为腐蚀时间，h。

厚度法有（mm/a）：

$$D_{厚度变化} = \frac{v_{失重} \times 8.76}{d} \tag{2.1-37}$$

式中，d 为金属的密度，8.76 为单位换算系数。

对电化学腐蚀，腐蚀速度常采用阳极电流密度 i 表示，有：

$$v_{失重} = \frac{iN}{F}$$

式中，N 为金属的相对原子质量/价数；F 为法拉第常数；i 为电流密度。

考虑到金属表面状态的不同，可以有两种均匀腐蚀，一种是表面没有钝化膜，处于活化状态下的均匀腐蚀，另一种为钝化状态下的均匀腐蚀。

对于均匀腐蚀，若忽略浓差极化，且腐蚀过程的阳极反应和阴极反应均服从塔菲尔条件，腐蚀电流 i_{corr} 与腐蚀电位 E_{corr} 之间的关系即为：

$$i_{corr} = i_{o,a}\exp\left(\frac{E_{corr} - E_{e,a}}{\beta_a}\right) = i_{o,c}\exp\left(-\frac{E_{corr} - E_{e,c}}{\beta_c}\right) \tag{2.1-38}$$

式中，$i_{0,a}$ 和 $i_{0,c}$ 分别为阳极、阴极反应的交换电流密度，β_a、β_c 分别为阳极、阴极反应的传递系数。

2.2 孔蚀

孔蚀，又叫小孔腐蚀或点腐蚀（简称点蚀），是一种导致金属表面产生坑点的局部腐蚀，其腐蚀集中于金属表面的很小范围内，并深入到金属内部，一般是直径小而深。蚀孔的最大深度和金属平均腐蚀深度的比值，称为点蚀系数。点腐蚀系数越大表示点蚀越严重。点腐蚀是一种破坏性和隐患较大的腐蚀形态之一，是化工生产及海洋事业中经常遇到的问题。

点腐蚀发生的主要条件有：

1）点腐蚀多发生于表面生成钝化膜的金属材料上或表面有阴极性镀层的金属上。

2）点腐蚀发生于有特殊离子的介质中，如不锈钢对卤素离子特别敏感，其作用顺序为 $Cl^- > Br^- > I^-$，这些阴离子在合金表面不均匀吸附导致膜的不均匀破坏。

3）点腐蚀发生在某一临界电位以上，该电位称为点蚀电位（E_b），极化曲线回扫又达到钝态电流所对应的电位，称再钝化电位或保护电位（E_P），如图 2.1-20 所示。大于 E_b 值，点蚀迅速发生、发展；小于 E_P 值，点蚀不发生。所以 E_b 值越高，表征材料耐点蚀性能越好。E_P 与 E_b 值越接近，说明钝化膜修复能力愈强。

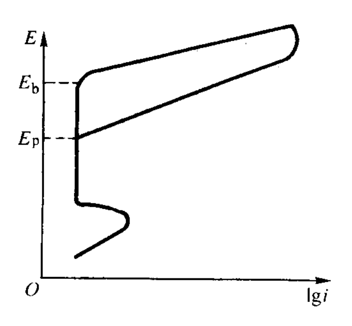


图 2.1-20 阳极极化曲线点蚀电位、再钝化电位示意图

点蚀过程可分为两个阶段，即蚀孔成核（发生）阶段和蚀孔生长（发展）阶段。关于蚀孔成核的原因目前通常有两种学说，即钝化膜破坏理论和吸附理论。

① 钝化膜破坏理论：这种说法认为小孔的发生是当腐蚀性阴离子（如氯离子）在不锈钢钝化膜上吸附后，由于氯离子半径小而穿过钝化膜，氯离子进入膜内后“污染了氧化膜”，产生了强烈的感应离子导电，于是此膜在一定点上变



得能够维持高的电流密度，并能使阳离子杂乱移动而活跃起来，当膜-溶液界面的电场达到某一临界值时，就发生点蚀。

② 吸附理论：认为点蚀的发生是由于氯离子和氧的竞争吸附结果而造成的。当金属表面上氧的吸附点被氯离子所替代时，形成可溶性金属-羟-氯络合物，使膜破坏而发生点蚀。

③ 蚀孔生长（发展）：蚀孔形成后，蚀孔发展很快，目前比较公认的是蚀孔内自催化溶解理论。

Szklaska-Smialowska 评述了点腐蚀方面的工作。大量的实验规律可以归纳为内因和外因两大类：内因是金属材料的成分和组织结构，外因是介质的成分和温度。

介质中含有 Cl^-、Br^-、$S_2O_3^{2-}$，特别是 Cl^-，都会使不锈钢产生点蚀。Cl^- 的浓度增加，则 E_b 朝负向移动，因而一般采用产生点蚀的最小 Cl^- 浓度作为评定点蚀趋势的一个参量。介质中其他常见的阴离子对点蚀有缓蚀作用，它们的存在，使不锈钢不产生点蚀的最小 Cl^- 浓度提高，对于18－8不锈钢来说，有着如下经验关系：

$$\begin{aligned} \lg[Cl^-] &= 1.62\lg[OH^-] + 1.84 \\ \lg[Cl^-] &= 1.88\lg[NO_3^-] + 1.18 \\ \lg[Cl^-] &= 1.13\lg[Ac^-] + 0.06 \\ \lg[Cl^-] &= 0.85\lg[SO_4^{2-}] + 0.06 \\ \lg[Cl^-] &= 0.83\lg[ClO_4^-] - 0.05 \end{aligned} \tag{2.1-39}$$

因此，缓蚀效果随下列顺序递减：

$$OH^- > NO_3^- > Ac^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-;$$

介质中若含有去极化较有效的阳离子，如 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Hg^{2+} 等，可以加速点蚀，因而常用的加速点蚀的试剂含有 Fe^{3+}。

升温使不锈钢的 E_b 朝负向移动。

铬、钼可以增加钢的抗点蚀能力，其次是镍。

点蚀敏感位置为非金属夹杂物（如硫化物、氧化物、硅酸盐、碳化物、氮化物夹杂等）、晶界、钝化膜破损处、应力集中处等。

2.3 缝隙腐蚀

缝隙腐蚀是指缝隙内或紧靠缝隙周围发生的局部腐蚀形态。Rosenfeld 及 France 评述了金属及合金缝隙腐蚀方面的工作。

造成缝隙腐蚀的条件有：

1）金属结构的铆接、焊接、螺纹连接等；

2）金属与非金属的连接，如金属与塑料、橡胶、木材、石棉、织物等，以及各种法兰盘之间的衬垫；

3）金属表面的沉积物、附着物，如灰尘、砂粒、腐蚀产物的沉积等。

由于缝隙在工程结构中是不可避免的，所以缝隙腐蚀也是不可完全避免的，它会导致部件强度降低，减少吻合程度。缝中腐蚀产物的体积增大，可产生局部应力，并使装配困难等。

缝隙腐蚀特别容易发生在靠钝化而耐蚀的金属及合金上。介质可以是任何侵蚀性溶液，酸性或中性，而含有氯离子的溶液最易引起缝隙腐蚀。与点蚀相比，对同一种合金而言，缝隙腐蚀更易发生。缝隙腐蚀的临界电位要比点蚀电位低。

在化学介质中，缝隙会形成闭塞电池腐蚀，一般发生缝隙腐蚀最敏感的缝宽为 0.025～0.1 mm。图 2.1-21 为 Fontana-Green 的缝隙腐蚀机理模型。

已对不锈钢的点蚀/缝隙腐蚀机理进行较多研究，发现不锈钢闭塞区内的腐蚀存在着临界 pH 值、Cl^- 浓度以及临界盐浓度等。对碳钢在点蚀/缝隙腐蚀闭塞区模拟溶液中的腐蚀行为的研究发现：①Q235 钢在 pH 值为 2～4 的模拟闭塞区溶液中，阴极过程由氢离子的扩散步骤控制，阴极去极化起着主要作用。当 pH 值小于 2 时，阴极过程表现为活化特征，阳极溶解过程遵循 Bockris 机理。②Q235 钢在模拟闭塞区溶液中的腐蚀不存在临界 pH 值，腐蚀速度（v_c）的对数与 pH 值呈线性关系：$\log v_c = 0.968 - 0.444\text{pH}$，闭塞区内溶液 pH 的微小变化，都会对腐蚀速度带来明显的影响。③闭塞区内 Cl^- 离子浓度的增加，会使溶液 pH 下降，离子浓度与溶液 pH 值的关系为 $\text{pH} = 3.0 - 0.172[Cl^-]$。

2.4 晶间腐蚀

沿着或紧挨着金属的晶粒边界发生的腐蚀称为晶间腐蚀。经过晶间腐蚀的材料，外表可能还是十分光亮的，但晶粒间已失去了结合力，以致材料的强度几乎完全丧失，轻轻敲击，可能即成细粉，所以这是一种危害性很大的局部腐蚀。通常的金属材料为多晶结构，因此存在着晶界，晶界物理化学状态与晶粒本身不同，在特定的使用介质中，由于微电池作用而引起局部破坏，这种局部破坏是从表面开始，沿晶界向内发展，直至整个金属晶界被破坏。

晶间腐蚀的产生必须有两个基本因素：一是内因，即金属或合金本身晶粒与晶界化学成分差异、晶界结构、元素的固溶特点、沉淀析出过程、固态扩散等金属学问题，导致电化学不均匀性，使金属具有晶间腐蚀倾向；二是外因，在腐蚀介质中能显示晶粒与晶界的电化学不均匀性。总之，当某种介质与金属所共同决定的电位条件下，晶界的溶解电流密度远大于晶粒本身的溶解电流密度时，便可产生晶间腐蚀。

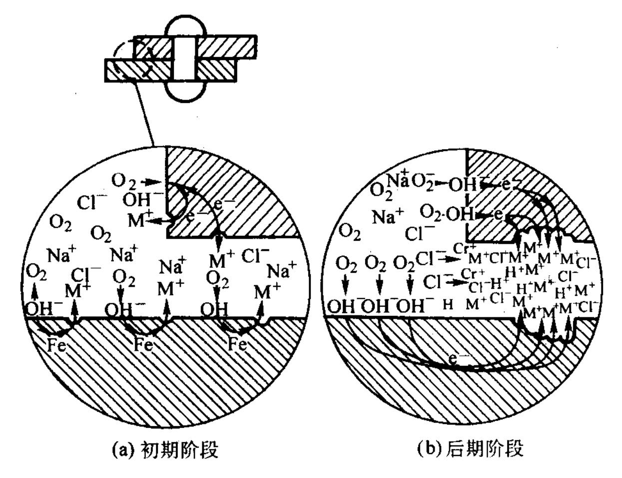


图 2.1-21 缝隙腐蚀机理

晶间腐蚀理论：人们都接受晶界区存在阳极的看法，这是由于晶界区遭受选择性腐蚀，它必须是阳极。但是，对于这种阳极区的来源、发展和分布却有不同的看法，因而有不同的晶间腐蚀理论。主要有晶界贫铬理论、阳极相（σ相）理论、晶界吸附理论。

奥氏体不锈钢是生产和使用最多的一类不锈钢，在许多介质中均有良好的耐蚀性，但这种钢材在使用过程中经常发生严重的晶间腐蚀。晶间腐蚀通常有两种类型，第一类是发生在活化-钝化过渡电位区（弱氧化性介质）以及除钝化区以外的各电位区段，大多数晶间腐蚀属于这一类。第二类是发生在过钝化电位区（强氧化介质）。按照晶间腐蚀产生的机理不同，可分为敏化态晶间腐蚀和非敏化态晶间腐蚀。敏化态晶间腐蚀是钢经敏化处理时发生，其机理的经典理论是贫 Cr 说。奥氏体不锈钢因焊接等原因经历 500～850℃，在晶界析出含 Cr 量很高的碳化物相（$Cr_{23}C_6$），这就引起其附近 Cr 的贫化，以致达不到钝化所需的足够 Cr 量，此区成为阳极区，发生优先溶解，产生晶间腐蚀。非敏化态晶间腐蚀常常出现在不存在贫 Cr 晶界的奥氏体不锈钢，即固溶的奥氏体不锈钢中，这时的晶间腐蚀主要是钢中杂质元素在晶界偏析引起。例如晶界富集 P（100 μg/g），Si（1 000～2 000 μg/g）即可引起这类晶间腐蚀。提高钢的纯度是防止这类晶间腐蚀发生的重要途径。此外，当钢中晶界存在σ相时，在强氧化性介质中会发生σ相选择性溶解，晶界网状σ相析出是这类晶间腐蚀的原因。

Stickler 和 Vinckier 进一步研究了敏化温度、晶间沉淀相形貌与晶间腐蚀之间的关系。高于 730℃敏化时，晶间析出的碳化铬是孤立的颗粒，晶间腐蚀趋势较小；低于 650℃敏化时，晶间的碳化铬在晶界面上形成连续的片状，晶间腐蚀趋势较大。

加入足够的 Ti 或 Nb 来固定碳，Ti 或 Nb 优先与 C 反应，可以防止 $M_{23}C_6$ 沉淀所引起的晶间腐蚀。但这类加 Ti 或 Nb 的奥氏体不锈钢，熔化焊接后，在强氧化性介质中工作，在熔合线仍会出现很狭的沿晶选择性腐蚀（刀线腐蚀）。Cihal 对此作了综合评述。对于这类钢，通过一般的 800～950℃的稳定化处理，并不能避免这类腐蚀。与此相反，这种加热正是刀线腐蚀所需要的。因此，$M_{23}C_6$ 沉淀不是引起这类晶间腐蚀的主要原因。从这种腐蚀发生的部位来看，在熔化焊接时，这个部位曾加热到固相线附近的高温，不仅 $M_{23}C_6$ 已全部溶解，而这类不锈钢中的 TiC 或 NbC 也已全部溶解。在第二次加热时，这些碳化物都会沉淀，并且都易于沿晶界进行。熔合线处的 MC 溶解后，在缓慢冷却或二次加热时，确是沿晶界以树枝状形态沉淀，在强氧化性介质中，这种晶界沉淀的σ相（FeCr、FeTi、FeMo 等金属间化合物）会发生选择性溶解而导致刀线腐蚀。

20 世纪 60 年代中期以来，出现了超低碳 18-8 型奥氏体不锈钢在强氧化性介质中的晶间腐蚀，研究发现有如图 2.1-22 所示的异常现象。1 050℃固溶处理后的腐蚀速度最大，这显然不能用晶界沉淀$M_{23}C_6$ 引起的贫铬或σ相沉淀现象来解释。Aust 研究了杂质（C 和 P）对于 14%Cr-14%Ni 不锈钢在 115℃的 5 mol/L HNO_3 + 4g/LCr^{6+} 溶液中腐蚀速度的影响，结果如图 2.1-23 所示。可见碳含量高达 0.1% 没有什么影响，而磷含量大于 0.01%后，腐蚀量显著增加。由于腐蚀是沿晶间进行的，而磷又是主要影响杂质，因而推论磷与晶界的交互作用引起这种晶间腐蚀，进一步推论为磷的晶界吸附引起这种晶间腐蚀。

2.5 选择性腐蚀

选择性腐蚀是指多元合金中某种较活泼组分的优先溶解而遗留下一个蚀变的残余结构的一种腐蚀形式。在一定的介质条件下，合金中的较贵金属为阴极，较贱金属为阳极，构成腐蚀原电池，较贵金属得到保护，而较贱金属发生溶解。黄铜的脱锌和铸铁的石墨化就是这类腐蚀的典型例子。Calvert 和 Johnson 在 1866 年首先报道了黄铜的脱锌腐蚀，后来人们发现有很多种铜基合金和其他合金在适当的介质中都会发生成分选择性腐蚀。成分选择性腐蚀的外观形式大致为层式、栓式和点式三种。受到成分选择性腐蚀的合金材料是多孔性的，其强度、硬度和韧性都几乎丧失殆尽，因而危害性极大。

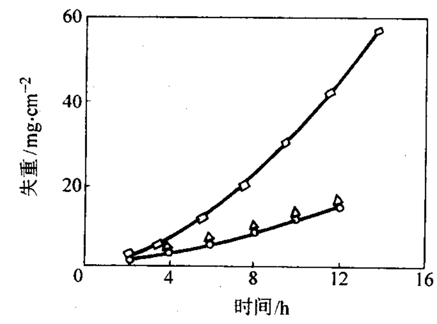


图 2.1-22 热处理对 18-8 型不锈钢（304）晶间腐蚀的影响

（试剂：5 mol/L HNO_3 + 4 g/LCr^{6+}，115℃）

□—1 050℃，2 h，水淬；△—850℃，2 h，水淬；○—650℃，150 h，水淬

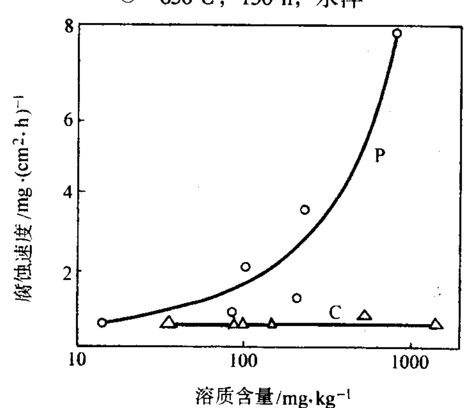


图 2.1-23 磷及碳对 14%Cr-14%Ni 不锈钢在沸腾的 5 mol/L HNO_3 + 4g/L Cr^{6+} 溶液中晶间腐蚀影响

黄铜脱锌：黄铜为铜锌合金。锌含量低于 15% 的铜锌合金为红铜，一般不产生脱锌腐蚀。含锌 30%～33%的黄铜为α固溶体，常用于制造弹壳，含锌 38%～47%的黄铜为α+β相，多用于热交换器，这两类黄铜脱锌腐蚀都比较严重。一般来说，含锌量较低的黄铜在中性、碱性和微酸性的介质中，在高盐含量和高于室温时较易产生栓式脱锌，含锌量较高的黄铜在低盐的酸性和弱酸性介质中可能发生层式脱锌。1924 年 Bengough 等人发现添加微量元素 As 可抑制α黄铜脱锌，才使黄铜得到广泛的工业应用。

黄铜脱锌的机理有两种，一是在较弱的介质中，也就是黄铜能应用的领域，锌可能优先地被溶解；二是锌与铜也可能同时被溶解，而铜又重新沉淀。这两种都造成合金中锌量的减少，也就是所谓的脱锌现象。第二种已为大多数人所接受。其反应过程为：

阳极过程 $$Cu-Zn = Cu^{2+} + Zn^{2+} + 4e \qquad (2.1\text{-}40)$$

阴极过程 $$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \qquad (2.1\text{-}41)$$

富集在表面的 Cu^{2+}，将产生下列置换作用（阴极）：

$$Cu^{2+} + Cu-Zn = 2Cu + Zn^{2+} \qquad (2.1\text{-}42)$$

将以上三式相加得到总的反应：

$$O_2 + 2H_2O + 2Cu-Zn = 2Zn^{2+} + 2Cu + 4OH^- \qquad (2.1\text{-}43)$$



上式的结果指出，黄铜被腐蚀：

① 锌量减少，铜量不变；

② 疏松的铜沉淀代替了黄铜中有结合力的铜。

第一种结果造成了外观的脱锌现象，第二种结果使黄铜的力学性能大为降低。

关于 As 能抑制 α 黄铜的脱锌机理，Von Fraunhofer 从电化学角度提出如下的解释。铜阳极反应：$Cu = Cu^- + e$，生成的一价铜以氯化亚铜方式溶解：

$$2Cu^+ + 2Cl^- = Cu_2Cl_2 \qquad (2.1\text{-}44)$$

然后，Cu_2Cl_2 以下式分解形成 Cu 沉积在黄铜表面，$CuCl_2$ 同时参加阴极还原反应也沉积到基体上，生成多孔铜，从而发生脱锌：

$$Cu_2Cl_2 \rightleftharpoons Cu + CuCl_2 \qquad (2.1\text{-}45)$$

As 的作用在于通过下式，使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+，使式（2.1-45）逆向进行，从而阻止 Cu_2Cl_2 的分解：

$$3Cu^{2+} + As \longrightarrow 3Cu^+ + As^{3+} \qquad (2.1\text{-}46)$$

As^{3+} 择优地吸附在阴极位置的 Cu 上，阻止式（2.1-45）进行，从而抑制脱锌。

β 黄铜则不然，直接通过 Cu^+ 的还原而沉积 Cu，故无上述的 As 抑制脱锌的作用。

石墨化腐蚀：灰铸铁的石墨化腐蚀是除黄铜脱锌腐蚀以外的最常见的选择性腐蚀形式。灰铸铁中的石墨以网络状分布在铁素体内，相对于铁素体，石墨的电极电位更高，为阴极，铁素体为阳极，在一定的介质条件下形成高效原电池，发生铁的选择性腐蚀，铁被溶解后，石墨沉积在铸铁的表面，成为石墨、孔隙和铁锈构成的多孔体，使铸铁失去强度和金属性。从形貌来看，似乎是“石墨化”了，因此称作石墨化腐蚀。

2.6　应力腐蚀破裂

应力与化学介质协同作用下引起的金属开裂（或断裂）现象，叫做金属应力腐蚀开裂（或断裂）（Stress Corrosion Cracking，SCC）。

应力腐蚀开裂是应力与腐蚀协同作用的结果，是一种十分广泛、危害严重的腐蚀现象。发生应力腐蚀开裂需具备三个基本条件，即敏感材料、特定环境和拉伸应力。黄铜的氨脆（也称季裂）、锅炉钢的碱脆、低碳钢的硝脆、奥氏体不锈钢的氯脆等是较常见的应力腐蚀开裂。对于这种应力腐蚀开裂体系，如果没有应力，腐蚀甚微；如果没有腐蚀，应力不会造成开裂；只有腐蚀和应力同时作用时，经过一定时间后，金属就会在腐蚀并不严重并且应力也不够大的情况下发生断裂。常见发生 SCC 的材料-介质系统如表 2.1-7 所示。

表 2.1-7　发生 SCC 的材料-介质系统

合金	化学介质	合金	化学介质
铝合金	氯化物	高强度低合金钢	氯化物
	潮湿的工业大气	不锈钢	沸腾的氯化物
	海洋大气	奥氏体不锈钢	沸腾的氢氧化物
铜合金	铵离子	铁素体和马氏体	连多硫酸
	氨	不锈钢	氯化物
镍合金	热浓氢氧化物		反应堆冷却水
	氢氟酸蒸气	马氏体失效钢	氯化物
低碳钢	沸腾的氢氧化物	钛合金	氯化物
	沸腾的硝酸盐		甲醇
	煤干馏的产物		温度高于 288℃的固体
石油用钢	硫化氢和二氧化碳		氯化物

发生应力腐蚀的主要特征有：几乎所有金属的合金在特定环境中都有某种应力腐蚀敏感性，纯金属不易发生应力腐蚀断裂；每种合金的应力腐蚀断裂只是对某些特定的介质敏感；发生应力腐蚀主要是拉伸应力作用；应力腐蚀断裂是一种典型的滞后破坏，需经一定时间的裂纹形核、裂纹亚临界扩展，最终达到临界尺寸，发生失稳断裂，整个断裂时间与材料、环境、应力有关，短则几分钟，长达若干年；应力腐蚀的裂纹有晶间型、穿晶型和混合型三种类型，裂纹扩展方向一般垂直于主拉伸应力的方向；应力腐蚀裂纹扩展速度一般为 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ m/s 数量级范围，远大于没有应力时的腐蚀速度，远小于纯机械断裂速度。

应力造成的腐蚀破坏包括应力腐蚀断裂、氢致开裂、腐蚀疲劳、冲刷腐蚀、腐蚀磨损等。

应力腐蚀开裂机理：由于应力腐蚀是一种与腐蚀有关的过程，其机理必然与腐蚀中同时发生的阳极反应和阴极反应有关，因此根据反应控制过程，应力腐蚀机理可分成两大类，阳极溶解型机理与氢致开裂型机理。

阳极溶解型机理认为，在发生应力腐蚀的环境里，应力加速金属内活化区的溶解而导致金属的断裂。金属通常是被钝化膜覆盖，不与腐蚀介质直接接触，应力的重要作用是破坏金属表面的保护膜，使新鲜的金属表面与腐蚀介质直接接触。保护膜遭受局部破坏后，裂纹才能形核，并在应力作用下裂纹尖端沿某一择优路径定向活化溶解，导致裂纹扩展，最终发生断裂。因此，应力腐蚀经历了膜破裂、溶解、断裂这三个阶段。

1）膜局部破裂导致裂纹形核　表面膜可能是氧化膜、盐膜、脱合金层等，它们可因电化学作用或机械作用发生局部破坏，使裂纹形核。电化学作用是因点蚀、晶间腐蚀等诱发应力腐蚀裂纹形核。若腐蚀电位比点蚀电位更正，则局部的膜被击穿，形成点蚀，在应力作用下从点蚀坑根部诱发出应力腐蚀裂纹。在不发生点蚀的情况下，若腐蚀电位处于活化-钝化或钝化-过钝化这样一些过渡电位区间，由于钝化膜处于不稳定状态，应力腐蚀裂纹容易在较薄弱的部位形核，如在晶界化学差异处引起晶间腐蚀的情况。

机械作用是由于膜的延性或强度较基体金属差，受力变形后局部膜破裂，诱发应力腐蚀裂纹形核。特别是在表面几何不连续的场合，如零件结构上的沟槽、材料的缺陷、加工的痕迹、附着的异物等都可能引起应力应变集中或导致有害离子浓缩，容易诱发裂纹。平面滑移导致的膜破裂往往被用来解释穿晶应力腐蚀裂纹的成因。

2）裂尖定向溶解导致裂纹扩展　只有在裂纹形核后裂尖高速溶解，而裂纹壁保持钝态的情况下，裂纹才能不断地扩展。裂纹的特殊几何条件构成了一个闭塞区，存在着裂尖快速溶解的电化学条件，而应力与材料为快速溶解提供了择优腐蚀的途径。预存活性途径和应变产生活性途径分别为晶间和穿晶应力腐蚀裂纹扩展提供了这种途径。

在晶粒保持钝态而晶界具有较高活性时，裂纹可以沿晶界这条预存活性途径扩展，造成晶间应力腐蚀断裂。晶界预存的活性可能是晶间存在化学活性的杂质元素或阳极性沉淀相造成的。当晶间存在的是阴极性沉淀相时，因其周围存在阳极性的合金元素贫乏区，也会引起晶界预存的活性。应力的作用可使裂纹张开，便于物质传递，避免通道被腐蚀产物堵塞，同时可机械拉断尚连接的部分。

3）断裂　在应力腐蚀裂纹扩展到临界尺寸时，裂纹失稳而导致纯机械断裂。

刘继华、李荻等人（2002）采用慢应变速率拉伸试验研究了氢在 7A04（LC4）高强铝合金应力腐蚀断裂过程中的作用，结果表明，7A04（LC4）合金在干燥空气中不发生应力腐蚀断裂，在潮湿空气和阳极极化条件下，铝合金的应力腐

蚀断裂机理是以阳极溶解为主，氢几乎不起作用，在预渗氢或阴极极化条件下，氢脆起主要作用，预渗氢时间延长可加速7A04（LC4）合金的应力腐蚀断裂。吴荫顺等人的试验结果表明钛合金TA7在醇类溶液中有明显的应力腐蚀敏感性，在含有 Cl^- 离子的醇类溶液中有强烈的应力腐蚀敏感性，钛合金的应力腐蚀开裂通常源自点蚀孔底部。

由于应力腐蚀破裂与材料、环境、应力状态等许多因素有关，而使得其机理极具复杂性，SCC机理模型研究可参阅文献（Ford，1982；Parkins等，1990；乔利杰等，1993；Sui等，1997）。吕战鹏、杨武（1999）还对应力腐蚀破裂寿命预测的模型与方法进行了论述，分析了几种重要的寿命预测方法的特点与局限性。

腐蚀疲劳：腐蚀疲劳是指材料或构件在交变应力与腐蚀环境的共同作用下产生的脆性断裂，较为详细的介绍可参见第3章2.2节的内容。这种环境对于不受应力的材料可以有侵蚀性，也可能没有明显的侵蚀性。交变应力与腐蚀环境共同作用所造成的破坏要比单纯的交变应力造成的破坏（即疲劳）或单纯的腐蚀作用造成的破坏严重得多。船舶推进器、涡轮及涡轮叶片、汽车的弹簧和轴、泵轴和泵杆、矿山的钢绳甚至大型客机、海洋平台等常出现这种破坏。吴荫顺等人研究了氯化物溶液中不锈钢腐蚀疲劳裂纹初始萌生的过程机理，认为在点蚀孔内受腐蚀晶界处孕育产生了初态腐蚀疲劳裂纹。

2.7 氢损伤：氢腐蚀、氢鼓泡、氢脆

金属由于有氢存在或与氢反应引起的机械破坏称为氢损伤。氢损伤可分为四种类型：氢腐蚀、氢鼓泡、氢脆和脱碳。

氢腐蚀是指金属在高温高压氢环境中服役一定时间后，氢与金属中的某组分反应形成高压气泡，高压气泡在晶界处形核长大，互相连接形成裂纹，从而使金属性能下降的过程。如在含氧铜合金中有 $2H+O=H_2O$ 反应，在钢中有 $4H+C=CH_4$ 的反应，结果使晶界结合力减弱，最终使金属丧失强度和韧性。李晓刚等人（2000）对高温高压氢腐蚀的工业背景、研究发展历史、评定方法和实验方法进行了概括，给出了高温高压氢腐蚀的热力学和动力学研究体系，讨论了氢蚀检测技术和有关焊接部位氢蚀研究的进展。

氢鼓泡是指金属内的氢原子扩散到金属的空穴内（金属缺陷处）析出，形成氢分子，在局部造成很高的氢压引起的金属鼓泡和破裂现象。扩散到金属空穴内的氢原子析出形成氢分子，氢分子不能扩散，结果空穴内的氢气浓度和压力不断上升，由于与原子氢接触的分子氢的平衡压为几十万大气压，这足以使任何已知的工程材料发生破裂。

氢脆是指由于氢进入金属内部，引起韧性和抗拉强度下降的现象。氢脆通常可分为氢化物型氢脆、应力诱发氢化物型氢脆和可逆氢脆。氢化物型氢脆是指较高含量的氢与周期表中Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta等与氢有较大亲和力的金属反应，易生成脆性的氢化物相，在受力后成为裂纹源，引起脆断。应力诱发氢化物型氢脆是指在能够形成脆性氢化物的金属中，当氢含量较低或氢在固溶体中的过饱和度较低时，尚不能自发地沉淀氢化物相，但在应力作用下氢向应力集中处富集，富集的氢浓度超过临界值时就会沉淀出氢化物。这种应力诱发的氢化物相变只是在较低的应变速率下出现的，并导致脆性断裂。可逆氢脆是指含氢（内氢或外氢均可）的金属在高速变形时并不显示脆性，但在缓慢变形时由于氢逐渐向应力集中处富集，在应力与氢交互作用下裂纹形核、扩展，最终导致脆性的断裂。在未形成裂纹前去除载荷，静置一段时间后再高速变形，材料的塑性可以得到恢复，即应力去除后脆性即消失，因此称可逆氢脆。由内氢引起的叫可逆内氢脆，高强度钢常常遇到这种问题。由外氢引起的也叫环境氢脆，环境可以是含氢的气体，如 H_2 和 H_2S，也可以是水溶液，后者涉及到阴极析氢反应，即氢致开裂型应力腐蚀。可逆氢脆是氢致开裂中最主要、最危险的破坏形式。

肖纪美、曹楚南（2002）将现有的氢致开裂机理总结归纳后分为三大类：

1）推动力理论　化学反应所形成的气体（CH_4，H_2O）和沉淀反应所析出的氢气团及氢气内压，氢致马氏体相变的相变应力，都可与外加的或残余应力叠加，引起开裂。

2）阻力理论　氢引起的相变产物如马氏体、氢化物，固溶氢引起的结合能及表面能下降，都可降低氢致开裂的阻力，促进开裂。

3）过程理论　氢在三向应力梯度下的扩散和富集，表面膜对氢渗入和渗出的影响，氢在金属内部缺陷的陷入和跃出，氢对裂纹尖端塑性区的影响等，都是从过程的分析来细致地阐明氢致开裂或氢脆机理的。

以上各种机理不是相互矛盾的，而是相辅相成的。对于具体的体系，应从氢致变化去确定起决定性作用的机理。

3 腐蚀失效的防治

材料在一定的环境条件下使用发生腐蚀时，材料与环境构成一个大系统，所以为了控制和减缓材料及由这些材料制成的产品的腐蚀时，就要兼顾考虑材料与环境这两个方面的因素。现行有效的腐蚀失效防护措施主要包括以下几个方面：

合理的防腐蚀结构设计；

选用良好的耐腐蚀材料；

正确地选用表面工程技术；

采用电化学保护技术；

采用密封剂或缓蚀密封剂进行环境隔离；

采用防锈技术进行生产现场、运输、储存过程保护；

控制产品的制造过程，以不损伤材料固有的耐蚀性为原则；

进行产品的腐蚀控制管理，实施全方位、全过程、全员参与的腐蚀控制系统工程。

3.1 选材和设计

（1）选材

合适的选材，在许多情况下可以减少对应力腐蚀、选择性腐蚀、晶间腐蚀、接触腐蚀、点蚀和均匀腐蚀的敏感性。

材料是在一定的环境中使用而发生腐蚀的，对于确定的环境，不同的材料有不同的耐蚀性能，因此合理选材的前提：一是了解各种材料在不同环境中的耐蚀性能、腐蚀速率和腐蚀类型；二是要详细了解材料使用的环境，其中包括化学因素和物理因素，化学因素中主要要了解介质（包括杂质）成分、pH值、氧含量和可能发生的化学反应等，物理因素中主要要了解环境温度、流速、受热和散热条件、受力大小和受力类型等。在此基础上，依据失效经验或查阅权威性手册确定可能发生的腐蚀类型，从而选择使用材料及机械制造工艺，并确定临时性及长久性的防腐蚀方法。选材的依据以满足产品技术性能为前提，同时注意摒弃单纯追求强度的选材原则，代之以根据使用部位而定的全面综合的选材原则（即考虑强度、耐腐蚀性、经济性等）。例如，在容易产生腐蚀和不易维护的部位要选择高耐蚀性能的材料，选用杂质含量低的材料等。

（2）设计

此处指防腐蚀结构设计。在机械结构中，工程结构零部件的形状及连接等设计是否合理，对应力腐蚀、接触腐蚀、均匀腐蚀和微生物腐蚀的敏感性影响很大。防腐蚀结构设计



主要考虑如下几个方面的问题：

1）结构尽可能简单合理，尽量避免尖角、凹槽和缝隙，以及防腐蚀介质积聚和浓缩而引起腐蚀；铆钉、螺钉或点焊连接头和连接部件的结合面应当有隔离绝缘层或适当尺寸的垫圈等措施以防缝隙腐蚀。

2）为防止电偶腐蚀，应尽可能避免电位差大的金属互相接触。不可避免时，接触表面要适当防护处理，如加入一层不导电的有机材料或者加入第三种金属以减小电位差。一定要避免大阴极-小阳极组合，防止小阳极的严重穿孔腐蚀。

3）采用密闭结构，以防腐蚀介质的浸入，在易积液的地方设置排液孔。

4）设计时根据流体力学原理防止湍流、涡流等造成的冲刷腐蚀。

5）设计时应当避免使用应力、装配应力和残余应力在同一个方向上叠加。

3.2 改善环境

环境的优劣严重地影响材料的腐蚀速度，改善环境包含两个方面的内容，一是降低环境中有害因素的影响，去除有害物质。二是强化提高环境中有益因素的影响，加入有利物质。

盐、水、气、pH值是影响腐蚀速度的重要因素。水对金属和非金属都有腐蚀性，应尽量除去。水中含盐进一步提高了水的导电性，加速电化学腐蚀，在无法干燥脱水的环境下，则要考虑脱盐。氨气可造成铜的开裂，H_2S气体可导致应力腐蚀开裂，水中含有CO_2、O_2可加速碳钢的腐蚀。O_2的影响比较复杂，一方面氧参加了腐蚀的阴极过程：$O_2+2H_2O+4e=4OH^-$，可加速金属的腐蚀。另一方面，对于易钝化金属，氧的存在有利于金属的钝化，使金属更快地进入钝态，从而降低腐蚀速度。酸性环境下，氢离子可参加腐蚀的阴极过程：$2H^++2e=H_2$，因此，升高pH值可降低腐蚀速度。

加入有利物质通常就是指加入各种缓蚀剂。如原油蒸馏塔顶系统工艺防腐蚀技术是改善环境降低腐蚀的成功例子，目前常减压装置腐蚀防护中工艺防护，采用"一脱四注"（原油脱盐、脱后注碱、塔顶注氨、缓蚀剂、水）主要控制或减缓塔顶系统的腐蚀。

又如锅炉用水的处理，也是为了改善环境。天然水中含有大量的钙盐和镁盐等矿物质，同时含有CO_2、O_2等，如天然水直接使用，会在锅炉内产生大量的$CaCO_3$等沉积物（水垢），降低传热效率，造成局部过热，形成局部氧浓差腐蚀和局部温差腐蚀。为降低锅炉钢的腐蚀速度，常采用软化处理（脱盐）、脱气、碱化、加缓蚀剂等处理方法。软化处理主要是采用加入$Ca(OH)_2$、Na_2CO_3，使$Ca(HCO_3)_2$变成$CaCO_3$沉淀、$CaSO_4$变成$CaCO_3$沉淀、Mg^{2+}变成$Mg(OH)_2$沉淀而除去Ca^{2+}、Mg^{2+}的方法；脱气的主要目的是脱氧气，有物理方法和化学方法两种。化学方法主要有Na_2SO_3脱氧法：$2Na_2SO_3+O_2=Na_2SO_4$和联氨脱氧法：$N_2H_4+O_2=2H_2O+N_2$；碱化是指加入NaOH使高压锅炉pH值保持在9.5~11.0范围，低压锅炉pH值保持在11~11.5范围，为避免pH大于13可能导致的碱脆危害，一般还加入Na_3PO_4缓冲液；加挥发性胺类缓蚀剂减缓均匀腐蚀，加Na_3PO_4、$NaNO_3$稳定pH值抵制碱脆。

3.3 加入缓蚀剂（无机缓蚀剂、有机缓蚀剂、气相缓蚀剂）

缓蚀剂是指一些用于腐蚀环境中用量不大但能显著抑制或降低金属腐蚀速率的物质。缓蚀剂的作用不仅是在腐蚀环境中保护金属，而且还可作为控制金属表面化学或电化学加工性能的添加剂，具有多种利用价值。例如在工业上缓蚀剂能防止金属酸洗、化学抛光、电解抛光、电镀或电解精炼用阳极的过腐蚀。

与其他防蚀技术相比，缓蚀剂保护具有使用方便、投资少、收效快、用途广等优点，故受到国内外的重视，并广泛应用于石油、冶金、化工、机械制造、动力和运输等工业部门。

缓蚀剂的分类可有多种方法，例如，按缓蚀剂对腐蚀电化学过程的影响可分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂、混合型缓蚀剂；按缓蚀剂对金属表面层结构的影响可分为吸附型缓蚀剂、钝化膜型缓蚀剂、沉淀型缓蚀剂；按缓蚀剂本身成分可分为无机缓蚀剂、有机缓蚀剂；按缓蚀剂使用的腐蚀介质特性可分为水溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂和气相缓蚀剂。

缓蚀剂的保护效果可用缓蚀效率Z来表示，其定义为：

$$Z=\frac{v_0-v}{v_0}\times 100\% \qquad (2.1\text{-}47)$$

式中，v_0为未加缓蚀剂时金属的腐蚀速度；v为添加缓蚀剂后的腐蚀速度。从式（2.1-47）可知，当$Z=100\%$时，说明缓蚀剂的保护效果最好，当$Z=0$时，说明缓蚀剂没有保护效果；当$Z<0$时，说明缓蚀剂没有缓蚀作用，反而会加速腐蚀，这种添加剂叫做腐蚀促进剂。有关缓蚀剂的测试评价可参阅文献（杨文治等，1989）。

虽然具有缓蚀作用的物质很多，但真正能用于工业生产的缓蚀剂品种是有限的，首先是因为商品缓蚀剂需要具有较高的缓蚀效率，价格要合理，原料来源要广泛。此外工业应用的不同环境和工艺也对工业用的缓蚀剂提出了许多具体的要求。

具备工业使用价值的缓蚀剂应具有以下性能：投入腐蚀介质后，能立即产生缓蚀效果；在腐蚀环境中应具有良好的化学稳定性，可以维持必要的使用寿命；在预处理浓度下形成的保护膜可被正常工艺条件下的低浓度缓蚀剂修复；不影响材料的物理、力学性能；具有良好的防止全面腐蚀和局部腐蚀的效果；毒性低或无毒。

实际上工业应用的缓蚀剂，根据使用环境，还有更具体的要求和限制条件，这意味着缓蚀剂要经过逐层筛选，只有那些符合要求的品种才是优良缓蚀剂。

不同工业环境对其所用缓蚀剂的特定技术要求如下。

1）对酸洗金属时的缓蚀剂要求　不妨碍腐蚀产物和水垢的溶解；缓蚀性能在Fe^{3+}存在时不降低；被保护金属不吸氢，不发生腐蚀破裂；酸洗过程中除去氧化物时只能析出少量氢气，有利于腐蚀产物从金属表面离开。

2）对酸输送和长期贮存用的缓蚀剂要求　应完全保护金属免受腐蚀破坏；缓蚀效率应在使用温度范围和使用时间内不降低；在长时间内不会产生凝聚；保持金属的物理化学特性和力学性能不变。

3）对防止大气腐蚀用的缓蚀剂　对其中挥发型缓蚀剂有如下特定要求：应有严格规定的蒸气压力，常温下一般为0.03~1.33 Pa；热稳定性好，不会受热分解，并且当温度改变时也不会破坏；当空气湿度增加时缓蚀性能不改变；对各种金属和合金具有所要求的保护效果。对接触型缓蚀剂有如下特定要求：能瞬间产生钝化膜或其他保护膜；对界面pH值有缓冲作用；能阻止析氢反应并防止氢穿透金属组织；具有表面活性，能从金属表面置换水分。

4）对工艺介质系统用的缓蚀剂要求　用于工艺系统的缓蚀剂，对其技术要求比以上各类都要严格，对于某些特殊的生产过程还应有严格的试验项目。一般性的补充要求有：不能降低或毒化工艺介质系统的催化剂的活性；不影响产品或中间产品的再加工性能。而对用于石油炼制系统的缓蚀

剂，必须通过一系列试验后方能确定其可用性，试验项目有：成膜能力、表面活性、烃溶解度、热稳定性、防腐蚀性、水分离指数、连续流动装置试验等。

总之，用于工业的缓蚀剂，具有良好的缓蚀性能只是满足了最基本的要求，要得到实际应用，还应同时符合各种特定的要求。由此可知，缓蚀物质虽多，但要找到能满足工业实际应用的优秀缓蚀剂仍属不易。何新快等人（2003）介绍了近年来缓蚀剂的研究现状，并讨论了缓蚀剂的发展方向。

无机缓蚀剂：无机化合物中可使金属氧化并在金属表面形成钝化膜的物质，以及可在金属表面形成均匀致密难溶沉积膜的物质，都有可能成为缓蚀剂，这些物质包括①形成钝化保护膜的物质，主要是含 MeO_4^{n-} 型阴离子的化合物，如 K_2CrO_4、Na_2MoO_4、Na_2WO_4、Na_3PO_4、Na_3VO_4 等，另外还有 $NaNO_3$、$NaNO_2$ 等。②产生难溶盐沉积膜的物质，主要是聚合磷酸盐、硅酸盐、HCO_3^-、OH^- 等。这类物质多是和水中钙离子、铁离子在阴极区产生难溶盐沉积来抑制腐蚀的。这类膜和被保护金属表面没有紧密的联系，它的生长与水溶液中缓蚀离子的量密切相关。③活性阴离子，主要是 Cl^-、Br^-、I^-、HS^-、SCN^- 等，它们单独使用只产生有限的缓蚀作用，主要是和其他缓蚀物质配合使用，产生协同作用而获得有工业应用价值的缓蚀剂。④金属阳离子，金属阳离子用作缓蚀剂的前景值得注意。它们多用作有色金属的缓蚀剂。应用较多的是 Sn^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Pb^{2+}、Al^{3+} 和 Ag^+。

有机缓蚀剂：已应用的有机缓蚀剂，从简单的有机物（如乙炔、甲醛）到各种复杂的合成和天然化合物（如蛋白质、松香、生物碱），几乎无所不包，但主要是那些含有未配对电子元素，如 O、N、S 的化合物和各种含有极性基团的化学物质，特别是含有氨基、醛基、羧基、羟基、巯基的各种化合物。如胺类、醛类、炔醇类、有机磷化合物、有机硫化合物、羧酸及其盐类、磺酸及其盐类、杂环化合物等。

气相缓蚀剂：气相缓蚀剂（VPI）亦称为挥发性缓蚀剂（VCI）。一般认为具有较佳缓蚀效果的气相缓蚀剂应有合适的饱和蒸气压、水膜的相容性、金属表面的亲和力及适宜的酸碱性等。目前有关这方面的研究报道较少。Andreev 和 Kuznetsov 等在这方面作了较为深入的研究，认为一种气相缓蚀剂的作用效果主要由以下几个因素决定。①挥发性，挥发性可以用其饱和蒸气压来衡量，由于可气化缓蚀剂（VCI）的吸收过程同水汽和腐蚀性气体的吸收是相互竞争的，因此 VCI 应具有较高的挥发性。但挥发性并非越高越好，太高的挥发性意味着缓蚀剂的耗量大。例如高挥发性的胺或醛就不是好的气相缓蚀剂。②溶解性，VCI 应在水中有一定的溶解性，这样才能快速饱和已经吸湿的金属表面。但是这个性质也需要优化，因为如果水溶性过好，在金属表面形成的保护膜容易被水破坏。③VCI 的碱性，胺类可以作为 pH 值调节剂，但并非说调到适当的 pH 值就可以提高缓蚀效率。例如单乙醇胺在 pH 值为 7.1 时可以有很好的缓蚀效果，但用 NaOH 调至 pH 值为 7.1 时并没有这种作用。因此认为 pH 值对气相的缓蚀作用不是一个非常重要的指标。张秋禹等阐述了气相缓蚀剂的作用原理，概要介绍了常用气相缓蚀剂的类型、特点、缓蚀性能、应用领域和使用前景，并对这些缓蚀剂的使用形式及评价方法进行了归纳总结，对气相缓蚀剂今后的发展趋势进行了综述。

缓蚀剂的应用：缓蚀剂的工业应用主要分为化学清洗中缓蚀剂的应用、中性介质中缓蚀剂的应用、大气腐蚀缓蚀剂的应用、石油和化学工业中缓蚀剂的应用和有色金属缓蚀剂的应用。

1）酸洗缓蚀剂　酸洗广泛应用于各个工业部门中的换热设备、传热设备和冷却设备等的水垢清洗。酸洗常用的酸有盐酸、硫酸、磷酸、氢氟酸、氨基磺酸等无机酸，和柠檬酸、EDTA 等有机酸。但由于酸对金属设备均有腐蚀作用，尤其无机酸的腐蚀更为严重，因此在酸洗时要加入缓蚀剂，以抑制金属在酸性介质中的腐蚀，减少酸的使用量，提高酸洗效果，延长热力设备的使用寿命。关于酸性介质缓蚀剂的研究报道很多，根据有关文献记录，酸洗缓蚀剂第一个专利是 1860 年英国公布用糖浆及植物油的混合物作为酸洗铁板时的缓蚀剂。此后相关报道也相继出现，如 1872 年英国发表了用动物、植物胶、麦等物的水抽提组分作为铁的缓蚀剂。到了 20 世纪 20 年代，金属缓蚀剂有甲醛、蒽、喹啉、吡啶、硫脲及衍生物。40 年代含氮的脂肪胺、芳香胺、杂环化合物、硫脲和硫醇已普遍作为酸洗缓蚀剂使用。50 年代到 60 年代是有机缓蚀剂研究的鼎盛时期，每年都有大量的酸性介质缓蚀剂专利公布，70 年代后复配组成的缓蚀剂增加，大量的研究工作转向于腐蚀的理论和测试方法。80 年代出现了苯并咪唑类多种不锈钢和碳钢的盐酸缓蚀剂、铜缓蚀剂和苄基季铵盐固体多用酸洗缓蚀剂等。90 年代至今所研制的酸洗缓蚀剂主要有咪唑啉类和含硫咪唑啉衍生物。周晓湘、刘建平（2002）对酸洗缓蚀剂的研究和应用进行了总结。

2）中性介质中的缓蚀剂　中性介质指的是以下三类物质：①中性水介质，包括循环冷却水、锅炉水、供暖水、洗涤水、回收处理污水；②中性盐类水溶液，如含 NaCl、$MgCl_2$、NH_4Cl、LiCl、LiBr、Na_2SO_4 等的盐类水溶液；③中性有机物，如各种油、醇和多卤代烃水溶液、乳液。在中性介质中主要发生的危害包括结垢和腐蚀，在中性介质中使用的缓蚀剂有：①无机缓蚀剂有铬酸盐（铬酸钠、重铬酸钾）、亚硝酸盐（亚硝酸钠、亚硝酸铵）、硅酸盐（硅酸钠）、钼酸盐（钼酸钠）、锌盐（硫酸锌）、钨酸盐（钨酸钠）、磷酸盐和聚磷酸盐；②有机缓蚀剂有含磷有机缓蚀剂（有机膦酸酯、有机膦酸及其盐）、有机胺类缓蚀剂（胺类、环胺类、酰胺类和酰胺羧酸类）、其他含氮的中性介质缓蚀剂（如苯并三唑及其衍生物、肟类化合物、氨基醇）、含硫的中性介质缓蚀剂（巯基苯丙噻唑）；③复合缓蚀剂。

3）大气腐蚀的缓蚀剂　大气腐蚀是金属的一种最广泛的腐蚀，主要由水分和溶入水分中的杂质如 O_2、CO_2、SO_2、H_2S、盐类颗粒等引起的腐蚀。为防止大气腐蚀，常将各类油脂涂于金属表面上，同时在油脂中加入油溶性缓蚀剂。油溶性缓蚀剂基本上是有机高分子极性化合物。其中，非极性的烃链必须有适当的碳原子数，而极性基团则是起缓蚀作用的吸附基团。不同的极性基团其性能有较大的差别，所以油溶性缓蚀剂一般按其极性基团来分类，可分为以下几类：①高分子羧酸及其金属皂类；②酯类；③磺酸盐及其他含硫有机化合物；④胺类及其他含氮有机化合物；⑤磷酸酯、亚磷酸酯及其他含磷有机化合物。

金属在潮湿空气中或浸于水中是很容易受到腐蚀的。但在水中加入一定量缓蚀剂，这种水就是具有一定防锈功能的防锈水。这种能溶于水的缓蚀剂就是水溶性缓蚀剂。防锈水的特别之处是使用简便易行，浸、喷、刷均可，不需要脱脂就可以满足下一道工序生产要求。防锈水中水溶性缓蚀剂的作用，主要是由于缓蚀剂分子在金属表面生成不溶性的保护膜，将金属表面从活化态转变为钝化态的缘故。常用的水溶性缓蚀剂主要有以下几种：①亚硝酸钠；②无水 Na_2CO_3；③磷酸盐；④铬酸盐和重铬酸盐；⑤硅酸钠；⑥苯甲酸钠；⑦三乙醇胺；⑧乌洛托品；⑨尿素；⑩苯并三氮唑。

4）石油和化学工业中的缓蚀剂　石油开采、加工以及化学工业中介质对金属的腐蚀是十分严重的。在炼油厂中的炼油设备接触的主要是石油。石油中的主要成分并不腐蚀金属设备，但石油中的杂质如无机盐、硫、氮化合物、氧气、



有机酸、CO_2、水分等，却对设备的腐蚀危害很大。炼油厂防腐蚀的基本方法有：对腐蚀介质进行处理；正确选用金属材料和合理设计金属结构；电化学保护。

对腐蚀介质的处理，包括腐蚀介质的脱除和缓蚀剂、阻垢剂、中和剂的使用。缓蚀剂的使用目的是改变介质或金属表面的性质，降低以至消除金属设备腐蚀。

目前用于石油炼制过程的缓蚀剂主要有如下几类：①直链高分子脂肪胺及其衍生物，如法国 PR、中国尼凡丁-18；②松香胺类；③脂肪族酰胺类化合物，如兰 4-A、7019 等；④季铵盐类，如 4502；⑤咪唑啉及其衍生物，如 1017；⑥硫脲及有机硫化物；⑦多乙烯胺、不饱和醇缩合物；⑧过氧化物。徐泽远、贾鹏林讨论了炼油厂缓蚀剂的类型、作用机理、应用和发展趋势。

5）有色金属的缓蚀剂　除黑色金属外，有色金属防腐中也常使用缓蚀剂。在有色金属中，铜的产量仅次于铝，有着非常广泛的应用，在纯净水及非氧化性酸中，铜具有较高的热力学稳定性，不会发生氢的去极化作用。然而，在含氧的水中、氧化性酸（如硝酸、铬酸等）以及在含有 CN^-、NH_4^+ 等能与铜形成络合离子的溶液中，铜则发生较严重的腐蚀。铜缓蚀剂的应用在国内外均已有悠久的历史，目前，在工业上应用的铜缓蚀剂主要有：以含 N 化合物为主的氮唑型、胺型和吡啶型缓蚀剂，如苯肼三唑、六次甲基四胺等；以含 S、N 化合物为主的噻唑型缓蚀剂，如 2-巯基苯并噻唑（MBT）等；以含 N、O 化合物为主的胺醛缩合物型缓蚀剂；单独使用其中一种缓蚀剂时，均有不足之处，如六次甲基四胺有刺激性气味，2-巯基苯并噻唑溶解性较差，苯并三唑价格高等，此外还要考虑腐蚀介质的影响。于萍、罗运柏和姚思童分别讨论了铜缓蚀剂的研究现状。

铝及其合金的设备与制件在国民经济生产中有着广泛应用，尤其在化学工业与石化工业中，在建筑、交通运输、轻工与民用等行业也有大量的应用。铝在大气中易于氧化生成保护膜，在中性环境中较为稳定，但铝是两性金属，在酸性与碱性溶液中会受到侵蚀，而且在耦接异金属与重金属离子污染环境中也会引起局部侵蚀甚至严重腐蚀，为此，必须采取防腐对策。铝的缓蚀剂按化学组分可分为无机类与有机类，无机类主要有：氧化类（铬酸盐、亚硝酸盐、高锰酸盐）、阳离子类（Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ni^{2+}）和阴离子类（MoO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、WO_4^{2-}、TeO_4^{2-}）；有机类主要有：大分子类（蛋白质类、醇脂、白朊、葡萄糖）、胺类（吖啶、六次甲基四胺、烷基胺）、酸类（硬脂酸、烟酸、磺酸）、其他类（硫脲、硝基氯苯）。有关铝及铝合金缓蚀剂的讨论参见文献（余存烨，1997；顾志忙等，1997）。

3.4 阴极保护

阴极保护是指在金属表面通入足够的阴极电流，使这种金属的阳极溶解速度减小，从而防止金属腐蚀的一种电化学保护方法。依据阴极电流的来源，这种方法又分为牺牲阳极保护及外加电流保护两种。

1）阴极保护的基本原理　对金属结构施以阴极保护，是指从外部把电流送入系统，使被保护的工程结构为阴极，使金属进行阴极极化。图 2.1-24 为阴极保护原理的极化曲线示意图，E_a 及 I_a 分别是腐蚀电位及腐蚀电流。阴极极化时，电位从 E_a 向更负的方面移动，阴极极化曲线从 S 点向 C 点方向延长。当金属电位极化到 E_1 时所需的极化电流为 I_1，相当于 AC 线段，其中 BC 线段的电流是外加的，AB 线段的电流则是阳极腐蚀所提供的，可见其小于 I_a，表明金属得到部分保护，但这时金属的腐蚀还未完全停止。如果使金属极化到更负的电位，例如达到 E_a，这时由于极化使金属表面各个区域的电位都等于 E_a，则阳极腐蚀电流就等于零，金属达到了完全的保护。此时金属的电位称为最小保护电位，达到此电位时金属所需的外加电流密度称为最小保护电流密度。

最小保护电位、最小保护电流密度与金属的种类、金属表面状态（有无保护膜、漆膜的完整程度等）及介质条件（组成、浓度、温度、流速）等有关，一般当金属在该介质中的腐蚀性越强，阴极极化程度越低时，所需保护电流密度越大。这两个参数中，保护电位是最主要的参数。在实际应用中，为了兼顾保护程度和保护效率，不片面追求达到完全保护，而是给出一个保护电位范围，允许金属在保护下仍以不大的速度进行均匀腐蚀。

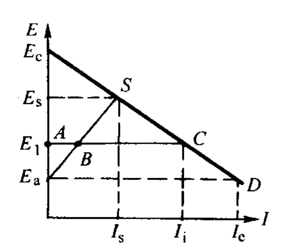


图 2.1-24　阴极保护原理的极化图解

2）外加电流阴极保护　把被保护金属与直流电源的负极连接，通过外加阴极电流使金属阴极极化，这种方法叫做外加电流阴极保护法。外加电流阴极保护系统由直流电源、辅助阳极、参比电极和阳极屏组成。

电源设备：外加电流阴极保护系统，需要低电压大电流的直流电源，手调直流电源多采用整流器，其中常用的有硒整流器、硅整流器和晶闸管整流器。自动控制直流电源多采用晶闸管恒电位仪。辅助阳极：与直流电源正极相连的外加电极称为辅助电极，其作用是使外加电流从阳极经过介质到达被保护金属结构。辅助阳极材料可分为可溶、微溶和不溶三类，常用的材料有石墨、硅铸铁、镀铂钛、镍、铅、铅银合金和碳钢等。参比电极是用来测量被保护金属结构的电位并控制其处于保护电位范围内，有铜/硫酸铜电极、银/氯化银电极、锌电极、甘汞电极。阳极屏：阴极保护系统工作时，从辅助阳极排出很大的电流，在它周围的被保护金属结构，其电位往往很负，以至析出氢气，使附近的涂层损坏，降低保护效果。为了防止电流短路、扩大电流分布范围，确保阴极保护效果，在阳极周围涂装屏蔽层，即阳极屏。目前使用的阳极屏材料有环氧沥青、聚酰胺、氯丁橡胶和玻璃钢涂料等，聚氯乙烯、聚乙烯塑料板等。

如对于大型的原油储罐（$10\times10^4\ m^3$），新近的保护方法采用网状阳极系统，阳极材料为 Ti/混合金属氧化物阳极带。网状混合金属氧化物阳极使得保护电流分布均匀，避免了罐底板中心部位与边缘板保护电位差过大的问题，保证罐底板中心部位得到充分的阴极保护。

3）牺牲阳极的阴极保护　在被保护金属结构上连接电位更负的金属作为牺牲阳极，当在电解液中与被保护的金属结构形成一个大电池，牺牲阳极优先溶解，释放出的电流使金属结构阴极极化到所需的电位而实现保护。这种方法叫做牺牲阳极保护法。常用的牺牲阳极材料是一些电位较负的金属材料，如镁、铝、锌等活泼金属及其合金。作为阴极保护用的牺牲阳极材料应满足以下要求：①牺牲阳极电位要负，它与被保护金属之间的有效电位差（驱动电位）要大；②在使用过程中电位要稳定，阳极极化要小，表面不产生高阻抗的硬壳，溶解均匀；③单位重量能产生的电量要大；④阳极的自溶量小，电流效率高；⑤铸造、成型加工容易，价格低廉，不会导致环境污染。实用的牺牲阳极材料有锌基、镁基和铝基三种合金。

阴极保护主要用在水中和土壤中的金属结构上，例如船舶的外壳、海港的码头、海水输送管道、海上采油平台，工业用水及制冷设备，地下油、气管道，电缆，石油贮罐等都可用阴极保护。从材料方面来说，除了碳钢以外，阴极保护还可防止低合金钢、高合金钢、铝及铝合金、铜及铜合金、锡、锌、铅等的腐蚀。在腐蚀类型方面，阴极保护不仅能防止全面腐蚀，还可以用来防止孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀开裂及腐蚀疲劳等。

特别是在近年来为开发海洋用的挖掘船、作业台、采油船等的各种设施，各种机器及其储油设备中，在火力发电站用的大型冷凝器、泵类以及大口径海水输送管等设备中，阴极保护均可发挥优异的防蚀效果。

3.5 阳极保护

阳极保护是指使金属的电位处于稳定钝化区的防腐蚀方法。阳极保护只是对于那些在氧化性的介质中可能发生钝化的金属，才有良好的效果，因此它的应用受到一定的限制。

1）阳极保护的基本原理　将被保护金属作为阳极进行阳极极化，当阳极电流密度达到致钝电流密度时（见图 2.1-9），使被保护金属进入钝化区而得到保护，然后用较小的电流密度使金属的电位维持在钝化范围内。因此，只有在具有明显钝化特征的阳极极化曲线的腐蚀体系中才可能采用阳极保护技术。

2）阳极保护参数　阳极保护参数有三个。

① 致钝电流密度。是金属在给定环境介质中达到钝化时所需要的最小电流密度。

② 维钝电流密度。是金属在给定环境介质中维持钝化时所需要的最小电流密度。它决定阳极保护时金属的腐蚀速度和耗电量。

③ 稳定钝化区的电位范围。是指钝化过渡区与过钝化区之间的电位范围，这是阳极保护时须维持的安全电位范围。

从阳极保护的实用角度来看，希望致钝电流密度不能太大，否则所需电源容量很大，造成投资费用很高；钝化区电位范围尽可能宽些，这样在进行阳极保护时，即使电位稍有波动，尚不致落入活化区造成严重腐蚀，一般这个范围不得小于 50 mV；维持钝化的电流密度，自然要求愈小愈好，维持钝化电流密度小，说明腐蚀速度小，保护效果显著。

3.6 合金化

表面合金化就是通过某种工艺手段，使普通钢材（件）表面具有不同于基体的化学组成和组织结构，从而获得不同的使用性能的表面改性方法。随着技术的进步，表面合金化工艺从传统工艺走向现代工艺，使这一技术得到了更广泛的应用。

传统法表面合金化：无论是早期的软钢摩擦渗碳还是近代的化学法渗碳、渗硼、渗氮、碳氮共渗等，都是通过物理或化学的处理方法来提高钢表面的耐磨、耐蚀、抗氧化等性能的，其实质是依靠物质内部热运动的分子或原子的扩散来实现表面合金化。这个扩散过程需要有一定的浓度、温度和化学位梯度或其他形式梯度作为冶金条件。由于合金化过程受热力学条件的制约，因而产品质量不稳定，合金含量和品种受到限制，许多高熔点的金属（如 Cr、W 等）难以扩渗。

热喷涂、加热重熔表面合金化：由于传统表面合金化不能满足人们对新材料的需求，进而提出并实施了在钢材（件）表面涂层重熔合金化这一技术。该技术的方法是将合金元素制成自熔性合金粉末，喷涂或喷焊在工件表面并进行加热重熔，与基体形成完全一体的合金层。其过程为：工件表面清理→预热→加热重熔→加工处理；或者将合金材料制成自熔性焊条，堆焊于工件表面。此项技术虽然解决了高熔点金属的扩渗及合金化过程受热力学条件制约的问题，但是也存在一些缺陷，如喷粉量及重熔温度较难控制、工件易发生形变、费工、有时合金化层脱落、浪费一定的金属等。

等离子体轰击扩渗表面合金化：等离子体轰击技术的方法是将欲渗金属电离成带电粒子流，形成电离气体（称为物质的第四态，等离子态），在直流电场作用下粒子流被加速并轰击加热工件引起工件表面溅射并形成大量原子空位等晶格缺陷，欲渗元素的离子被吸附于工件表面形成浓度高达 50% 的新表层，并沿着各种缺陷及晶界向内扩散，在基体表面上形成超饱和固溶体。这一技术的基本要求是：一要使工件温度达到渗入温度，二是提供活化的金属离子。而关键是提供有效的金属离子源。在提供有效的金属离子源方面，目前主要有两种方法：一是化学气相电离法，即以氢或氩气为载体，把金属卤化物引入真空室，在直流电场中电离出金属正离子，但此方法存在氯离子腐蚀设备之嫌。二是物理气相电离法，其中包括热溅射、电子枪蒸发、磁控溅射、双辉光离子化和电弧气化诸方法。由于这些方法均属于固体金属源直接气化后离子化，因而无前一方法之缺点，特别是双辉光离子渗金属。等离子的注入过程是一个平衡过程，注入元素一般不受冶金学的限制，故能获得一般冶金工艺难以得到的合金相，但此方法由于受电源限制，依然存在着金属离化率较低（约 40% ~ 60%）的问题，同时合金化层较薄，仅几微米至几十微米。

离子束及其混合技术的表面合金化：针对等离子注入合金化存在的不足。美英等国科研人员采用了一种新的方法，即首先用离子束掺杂（蒸镀、注入沉积或溅射成膜），然后再用高能粒子束轰击，或者边沉积边轰击使基体表层和沉积膜熔合成较厚的合金化层（成为固溶体、化合物或者非晶态结构表层）。其理论是利用高能粒子直接与固体表面层原子及电子的相互作用来实现合金化。此技术的关键是，获得高能密度的粒子束，并控制其相互作用。目前已能以脉冲形式提供脉宽短至数纳秒（10^{-9} s）、能量密度高达 J/cm^2 数量级的三类载能束：①离子束，其能量达几十千电子伏特到几兆电子伏特；②激光束，采用各种激光器可输出自红外到紫外波长的高单色性光子束；③电子束，于真空下由电子枪发射经聚焦和电场加速的高速电子流。这些载能束的功率密度可达 10^3 ~ 10^5（最高达 10^9）W/cm^2，通过其能量沉积，即粒子与基材表层原子及电子之间的能量转换、吸收，于瞬间引起晶体点阵的巨大扰动和损伤，从而导致表面及一定深度（可达数百微米）内的原子碰撞和排列重组等，利用由此造成的高温和浓度梯度，以及快速熔化与凝结而达到一定的合金化状态。该技术的特点是：①可注入任何离子，而不受相平衡、极限固溶度等传统合金化规律的限制；②能造成基体表层晶格畸变，并使注入原子钉入位错内而起强化作用，尤其是注入层在磨损过程或摩擦作用下会不断向内迁移，达到初始注入层的数百倍范围内，从而使合金化作用能持久发挥而大大延长注入层的工作寿命；③能精确控制合金成分，离子注入可在室温下进行，不影响基材组织状态，不发生形变。

激光表面合金化：激光表面合金化方法是用激光照射预沉积或涂覆于工件表层的合金层，使之与工件表层一起快速熔化与凝结，形成新的合金表层。与离子束混合技术相比，其合金化层更厚（可达毫米级），但设备投资昂贵。李智等人讨论了激光表面合金化工艺发展现状及工艺的制定原则和方法。

超音速喷涂：采用超音速喷涂时粒子撞击到工件表面的速度可达 986 m/s，工件表面可以形成致密度高、无分层现象、粗糙度低的高质量涂层，可以大幅度提高工件的强度、硬度等性能，而且喷涂效率高、操作方便。目前超音速喷涂



工艺在国外已经广泛用于各种工况条件下各类零、部件的表面强化以及修复处理，其中最典型的是用于各种轴类零件轴颈的强化处理以及各类叶片的表面处理等。经过超音速喷涂表面强化处理的零件寿命普遍可以提高一到二倍，有的甚至可以达到数倍。

3.7 表面处理

表面处理涉及范围非常广，此处简要介绍表面预处理、表面化学转化处理、表面热处理、表面化学热处理。

(1) 表面预处理

表面防腐蚀处理通常可分为金属涂镀层和非金属涂层两大类。由于金属在贮存、运输、各种加工过程等之后表面总会有各种脏物，如油污、氧化皮、腐蚀产物等，这些脏物会严重影响到涂镀层的致密性和结合强度，可导致防蚀处理失败，因此，在进行防蚀处理前，必需清洁金属表面，这个过程称为表面预处理，通常包括脱脂、酸洗和机械处理。

脱脂目的是除去金属表面的油污，主要方法有：溶剂脱脂、碱液脱脂和电解脱脂。有机溶剂脱脂是借助有机溶剂对油脂的溶解作用进行的，可以溶解皂化油和非皂化油，对于各种防锈油、机械加工用油都可以溶解。有机溶剂不腐蚀金属，对易溶解在酸碱性溶液中的铝、镁、锌等有色金属比较有利。但对表面上的无机物、热处理熔盐残渣、焊剂等不能溶解。常用的有机溶剂为有机烃类（如汽油、煤油、苯、二甲苯、丙酮等，生产上主要采用前两种）和氯代烃类（如三氯乙烯、四氯乙烯）。碱液脱脂是将金属零件浸于热碱中通过皂化和乳化等作用将油脂除去的方法。碱液脱脂的成分包括两部分：一部分是碱性物质，如氢氧化钠、碳酸钠等；另一部分是硅酸钠、烷基芳基聚乙二醇醚（OP乳化剂）等表面活性剂。化学脱脂节省电力、操作方便，有一定脱脂效果，生产上主要用于预脱脂，然后再进行电化学脱脂将油脂完全除尽。碱性的脱脂溶液对黑色金属无腐蚀作用，如果碱性太高对铝、镁、铜等有色金属会产生腐蚀。常用碱性化学脱脂溶液的配方及工艺列于表2.1-8。电化学脱脂是指在碱性溶液中零件为阳极或阴极，铁板（镍板或镀镍钢板）为对电极，在直流电的作用下将零件表面的油脂除去的方法。溶液成分和化学脱脂溶液相似，但可以少加或不加乳化剂，是依靠电解的作用强化脱脂效果，能使油脂彻底除净。所以经过有机溶剂或其他化学方法脱脂的零件，仍需要再经电化学处理，以确保脱脂质量。生产上广泛采用联合脱脂的方式，即先在阴极脱脂，快速、有效地将大量油脂除去，然后转换为阳极，在短时间内将渗入金属内的氢排除，同时溶去表面上的沉积，从而获得洁净的表面。表2.1-9为电化学脱脂工艺条件。在上述各清洗工艺中，增加超声设备可以提高清洗速度和清洗效果。

从金属表面除掉锈蚀产物和氧化皮的过程称为除锈或浸蚀。除锈多是用酸，故又称之为酸洗。根据金属材料的性质、表面状况以及要求不同，可以选用不同的酸洗溶液和酸洗方法。在一般情况下，是在金属材料及其加工件经过表面脱脂后，再进行酸洗。酸洗除锈有化学酸洗和电化学酸洗（阳极酸洗、阴极酸洗）。酸洗液通常是由无机酸和少量缓蚀剂、促进剂或其他添加剂组成的水溶液。钢铁常用化学酸洗和电化学酸洗工艺条件如表2.1-10～表2.1-12所示。

表 2.1-8 碱性化学脱脂的工艺条件

成分 \ 含量/g·L⁻¹ \ 材料	钢铁		铝、镁及其合金		铜及铜合金		锌及锌合金
	1	2	1	2	1	2	
氢氧化钠（NaOH）	50～100	20～30			10～15		
碳酸钠（Na_2CO_3）	20～40	30～40	40～50	15～20	20～30	10～20	15～30
磷酸钠（Na_3PO_4）	30～40	5～10	40～50		50～70	10～20	15～30
碳酸氢钠（$NaHCO_3$）				5～10			
焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）				10～20			
硅酸钠（Na_2SiO_3）	5～15	5～15	10～15	1～2	10～20	10～20	10～20
表面活性剂（LT-83）	1～2						
OP乳化剂					2～3	2～3	
海鸥洗涤剂/mL·L⁻¹		2～4					
温度/℃	80～95	80～90	70	40～70	80～95	70	60～80

表 2.1-9 电化学脱脂工艺条件

成分 \ 含量/g·L⁻¹ \ 材料	黑色金属		铜、铝、锌、镁合金
	1	2	1 2
氢氧化钠（NaOH）	40～60	10～20	
碳酸钠（Na_2CO_3）	30～50	20～30	20～40
磷酸钠（Na_3PO_4）	15～30	20～300	20～40
硅酸钠（Na_2SiO_3）	3～5		3～5
温度/℃	70～80	70～80	70～80
电流密度/A·dm⁻²	2～5	5～10	2～5
阳极除油/min	5～10	0.2～0.5	
阴极除油/min		5～10	3～8

表 2.1-10 钢铁化学酸洗配方及操作条件

溶液成分 /g·L⁻¹	1	2	3	4	5①
硫酸	200～250	80～150			
盐酸			150～200	100～150	
氢氟酸					100
硫脲	2～3	2～3			10～20
乌洛托品			1～3	1～3	
温度/℃	30～50	60～70	30～50	30～40	30～50
时间/min	15～20	10～15	15～20	20～25	20～25

① 5号配方适用于铸铁酸洗。

表 2.1-11　钢铁的阳极酸洗配方及操作条件

溶液成分/$g \cdot L^{-1}$	1	2	3
硫酸	200~250	150~250	10~20
氯化钠		30~50	
硫酸亚铁			200~300
温度/℃	室温，也可提高到 50~60℃		
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	5~10		50 或更高
时间/min	依工件表面状态而定，一般为 15~30 min		

表 2.1-12　钢铁的阴极酸洗配方及操作条件

溶液成分	含 量/$g \cdot L^{-1}$
硫酸	30~50
盐酸	25~35
氯化钠	20~30
温度/℃	60~70
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	8~10
时间/min	20~30

机械处理金属表面的目的主要是除去氧化皮、锈蚀和污垢，此外还可用于获得某些特殊要求的粗糙表面、光亮表面等。机械处理金属表面的方法主要有刷光、磨光和抛光、喷砂和喷丸。

（2）表面化学转化处理

化学转化处理是将金属或镀层金属表层原子与某些特定介质的阴离子相互反应，在其表面获得一层稳定的化合物保护膜的方法。这种保护膜叫做化学转化膜（chemical conversion coatings）。成膜的典型反应可用下式表示：

$$mM + nA^{z-} \rightarrow M_mA_n + nze \qquad (2.1\text{-}48)$$

式中，M 为表层的金属；A^{z-} 为介质中的阴离子。从上述反应可知，转化膜的形成实质上是金属表面在人为控制下的腐蚀过程，它的形成必须有基体金属的直接参与。由于转化膜的多孔性，金属在施行化学转化处理之后，通常还要进行其他防护措施。按形成化学转化膜的方法分类可以分为化学转化法和电化学转化法（阳极氧化法）。

化学转化法主要包括化学氧化、磷化、钝化等。

化学氧化（oxidizing）处理是在可控条件下人为生成特定氧化膜的表面转化过程，常用于处理钢铁和铝材。

钢铁通过化学氧化处理可形成一层亮蓝色直到亮黑色、十分稳定的磁性氧化物 Fe_3O_4 为主要成分的氧化膜，厚度在 0.6~1.5 μm，再经皂化、填充或封闭处理，可提高抗蚀性与润滑性。按化学处理液的酸碱性钢铁氧化分为碱性及酸性两类；按所获得的膜层颜色，习惯上分为发蓝和发黑两种工艺。目前用得较多的是在含氧化剂的浓碱溶液中进行的碱性氧化法，典型配方与工艺规范及钢铁氧化后处理规范参见表 2.1-13 和表 2.1-14。

表 2.1-13　钢铁氧化处理配方与工艺规范

组分与参数/$g \cdot L^{-1}$	一 步 法					二 步 法	
	1	2	3	4	5	首槽	末槽
氢氧化钠（NaOH）	650~700	600~700	34.5%	45%	46%	550~650	700~840
硝酸钠（$NaNO_3$）	50~70		2%		5%		
亚硝酸钠（$NaNO_2$）	180~220	200~250			1%	100~150	150~200
二氧化锰（MnO_2）	20~25						
重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）		25~35					
氰化钠（NaCN）							
硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）			8%				
氯化钾（KCl）			2.7%		5%		
正磷酸钠（Na_3PO_4）				10%			
亚硫酸钠（$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$）				5%			
铁粉					0.2%		
温度/℃	135~145	130~135	135~150	130~150	130~150	130~135	140~150
时间/min	40~90	15	40~120			15	45~60
备注	分步法氧化处理可得厚膜，且避免出现红色挂灰						

表 2.1-14　钢铁氧化后处理规范

名称	处 理 液	操 作 条 件
皂化处理	3%~5%肥皂水溶液	80~90℃，1~2 min
填充处理	3%~5%重铬酸钾水溶液	90~95℃，10~15 min
浸油处理	10%防锈油乳液	常温浸 5~10 min
备注	经皂化或填充处理的不涂漆件，需在 105~110℃全损耗系统用油、锭子油或变压器油中浸 5~10 min	

铝和铝合金的化学氧化已得到广泛应用，化学氧化溶液包含氧化剂、缓蚀剂（铬酸盐、硅酸盐、磷酸盐等），溶液性质可分为碱性和酸性两类。用化学氧化法获得的铝及铝合金表面氧化膜厚度约 0.5~4 μm，具有质地软、吸附能力好的特点，常用作涂装底层，在海水、过氧化氢、碱金属的硫酸盐、钙和锌的氯化物的溶液中，以及在乙醇、果汁、酸奶等腐蚀性介质中都具有良好的抗腐蚀性能。膜层经在 2% 的水玻璃溶液中封闭处理后，其防护性能进一步提高。对大型铝件或难以用阳极氧化法获得完整膜层的复杂铝件通常采用化学法作氧化处理。

磷化（phosphating）是指金属零件在含有锌、锰、钙、铁或碱金属磷酸盐溶液中进行化学处理，在其表面上形成一层不溶于水的磷酸盐膜的过程。磷酸盐膜的主要作用是用作涂料涂装底层、防腐蚀、表面润滑、冷加工成型提高效率等。按磷化处理温度高低可分为高温（大于 80℃）、中温（50~70℃）、低温（15~35℃）磷化，目前主要朝中、低温磷化方向发展；按磷化材料可分为钢铁磷化、锌材磷化、铝材磷化。锌材磷化、铝材磷化目前已得到应用，但仍以钢铁



磷化应用最为普遍。钢铁磷化工艺规范参见表2.1-15。磷化工艺过程为预处理→磷化→后处理。预处理对成膜过程与质量影响很大，除按常规方法进行脱脂净化、除锈、水洗外，还应在磷化前作活化处理。最简单的活化方法是在浓度为3～5 g/L的草酸水溶液中室温浸渍1 min。后处理常采用填充工艺和封闭工艺。

表2.1-15 钢铁磷化工艺规范

组分与参数/g·L⁻¹	高温型		中温型		低温型	
	1	2	1	2	1	2
磷酸二氢锰铁盐	30～40			30～40		40～60
磷酸二氢锌（$Zn(H_2PO_4)_2·2H_2O$）		30～40	30～40		60～70	
硝酸锌（$Zn(NO_3)_2·6H_2O$）		55～65	80～100	80～100	60～80	
亚硝酸钠（$NaNO_2$）						1～3
硝酸钠（$NaNO_3$）				1～2		5～12
硝酸锰（$Mn(NO_3)_2·6H_2O$）	15～25					
氧化锌（ZnO）					4～8	
氟化钠（NaF）					3～4.5	
游离酸度/点	3.5～5	6～9	5～7.5	4～7	3～4	3～5
总酸度/点	36～50	40～60	60～80	60～80	70～90	75～95
温度/℃	94～98	90～95	60～70	50～70	20～30	15～30
时间/min	15～20	10～15	15～20	10～20	30～45	20～40

钝化处理（passivation）是指通过成膜、沉淀或局部吸附作用，使金属表面的局部活性点失去化学活性而呈现钝态的处理过程。按钝化剂成分主要可分为铬酸盐钝化、钼酸盐钝化、钨酸盐钝化、硅酸盐钝化和有机物钝化。铬酸盐钝化处理由于可形成膜/基体金属的混合氧化物膜层，膜层中铬主要以三价铬和六价铬形式存在，三价铬作为骨架，而六价铬则有自修复作用，因而耐蚀性很好。由于铬酸盐成本低廉，使用方便，因而铬酸盐钝化处理在航空、电子和其他工业得到了广泛的应用。但铬酸盐毒性高且易致癌，使铬酸盐的使用受到严格的限制。钼酸盐、钨酸盐、硅酸盐钝化液由于其低毒性受到人们的广泛重视，但其钝化膜的耐蚀性能均不及铬酸盐，卢锦堂等人综述了国内外研究的几种主要无铬钝化工艺，介绍了无铬钝化的研究进展。

金属表面的电化学氧化（阳极氧化法）技术主要用于铝、镁、钛、铜等金属及其合金。其中铝合金阳极化技术应用最广泛。

铝或铝合金作阳极，在相应的电解液和特定的工艺条件下，施加外加电流，在其表面上形成一层氧化膜的过程称为电化学氧化，又叫阳极氧化，习称阳极化。铝及铝合金经阳极氧化处理形成的膜厚一般在5～20 μm，若经硬质阳极氧化则可达60～250 μm。由阳极氧化法获得的膜层比化学氧化膜硬，耐蚀性、耐热性、绝缘性及吸附能力更好，因而应用范围更广，广泛应用于航空航天、电子、机械、造船、兵器等工业。按电解液和膜层性质可以分为硫酸、铬酸、硫硼酸、草酸、混酸、硬质和瓷质阳极化，以及近年发展的等离子体微弧氧化。其中采用较多的是硫酸阳极氧化法、草酸阳极氧化法和混合酸法，可参阅有关文献（崔昌军等，2002；王艳芝，2001）。

3.8 金属镀层和包覆层

金属或金属结构在使用过程中与腐蚀性介质接触，腐蚀首先在表面发生，如果在金属表面涂或镀上一层更稳定、更耐腐蚀的物质，使金属表面不能与介质接触，金属的腐蚀就会停止。在金属表面增加涂镀层不改变金属的力学性能而提高表面的耐腐蚀性能是腐蚀失效防治的最有效措施之一。防护性涂镀层可分为金属和非金属两大类，按涂镀层制造工艺分类如图2.1-25所示。

如果预先制备好涂镀层或金属、非金属薄层，然后通过粘贴、挤压等方法就可在金属表面制得包覆层，包覆层也可分为金属包覆层和非金属包覆层。

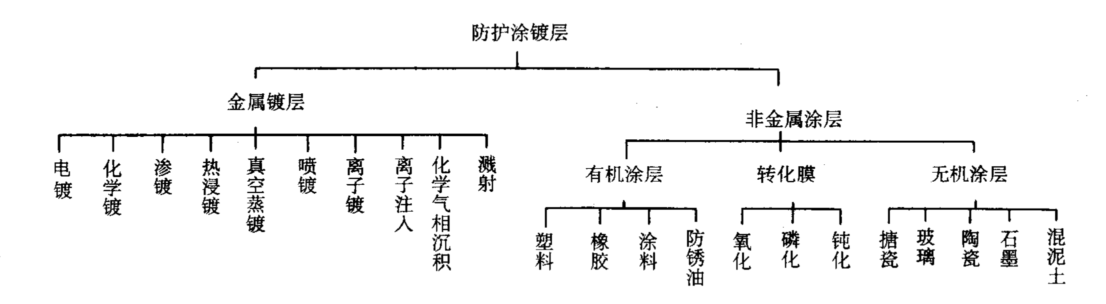


图2.1-25 防护涂镀层的分类

电镀是制备金属镀层的最常用方法，它是在含有欲镀金属离子的溶液中，以被镀材料或零件为阴极，通过电解作用在基体表面获得镀层的方法，可以制备单金属、合金和金属非金属复合镀层，镀层的防护性能与镀层材料成分、制备工艺和镀层结构密切相关。常用的电镀层有镀锌、镀铜、镀镍、镀铬、镀锡及镀黄铜、镀铅锡合金等。

化学镀是指在亚稳态的溶液中，利用还原剂将金属离子还原为单质并沉积到有自催化能力的基体表面的过程，主要有化学镀镍、化学镀铜、化学镀多元合金及化学复合镀技术。化学镀非晶态Ni-P合金由于不存在晶界和晶界偏析，

具有极高的耐腐蚀性能。化学镀技术因其镀件可具有复杂的形状，镀层厚度均匀，且有较高的硬度，较好的耐磨性、耐蚀性、导电性等优良特性，因而用作材料的表面处理，已经引起了人们的广泛关注，在航空、航天、石油化工、机械、电子、计算机、汽车、食品、模具、纺织、医疗等领域得到了广泛的应用。尤其是近年来复合化学镀技术的发展，进一步扩大了化学镀技术的应用范围。

3.9 涂层

除金属镀层处，采用非金属涂层也是常用的腐蚀失效防治方法。如图 2.1-25 所示，非金属涂层可分为有机涂层和无机涂层。金属镀层结合力好，耐高温、耐有机溶剂，但一般不耐酸、碱、盐的腐蚀，而有机涂层在无机酸、碱、盐中有较高的稳定性，不耐高温，在有机溶剂中的稳定性差，无机涂层耐磨、耐高温、耐腐蚀，但孔隙率高、柔韧性差，因此应根据实际工况选择涂镀层。非金属涂层中有机涂层的防腐蚀应用最为广泛。用涂料防止金属的腐蚀，已有悠久的历史，由于施工方便、成本低廉，目前在桥梁、铁塔、建筑物、船舶、汽车、机械、钢制容器、钢制家具等外表常用涂料来保护。

涂料旧称油漆，是一种有机高分子胶体混合物的溶液或粉末，涂在物体表面上，能形成一层附着牢固的连续涂层。其目的是赋予被涂物以耐蚀性、装饰性及功能性。

21 世纪全球的涂料工业将向水性、高固分、无溶剂、粉末和辐射固化、无公害、高效节能方向发展。特别是纳米技术、共混理论和互穿网络技术、高性能原材料的应用，将使涂料产品的性能更优异，用途更广泛。

涂料一般由成膜物质、分散介质、填料和助剂等组成，近年来发展较快的是无公害或低公害的耐腐蚀性能优良的涂料产品，主要包括粉末涂料、富锌涂料、含氟涂料、玻璃鳞片涂料等。常用的重防腐蚀涂料有富锌底漆、环氧树脂涂料、聚氨酯树脂涂料、氯化橡胶涂料、玻璃鳞片涂料等。国外还正在开发具有耐磨性、耐冲击性、长期耐候性的高性能重防腐蚀涂料，以减少涂装次数，降低涂装费用。总之，厚膜化、高耐久性、无污染或低污染、低成本、易施工是重防腐蚀涂料的发展方向。

目前常用于防止金属腐蚀的涂料有酚醛树脂漆类、沥青漆类、过氧乙烯树脂漆类、环氧树脂漆类、聚氨酯树脂漆类、大漆、乙烯树脂漆类、橡胶漆类、有机硅树脂漆类、呋喃树脂漆以及富锌涂料 11 大类。下面扼要介绍一些常用的防腐蚀涂料。

红丹漆：是将红丹(Pb_3O_4)与各种漆基调制而成，有红丹油性漆、红丹醇酸漆、红丹酚醛漆等。红丹漆有很好的防锈性能。红丹漆一般作为底漆使用。

醇酸树脂漆：是由多元醇、多元酸和其他单元酸通过酯化作用缩聚制得，醇酸树脂漆的漆膜坚韧，具有良好的附着力和耐候性，适用于涂装室内外的金属制品表面。

过氯乙烯漆：是以过氯乙烯树脂为主要成膜物质的涂料。它具有良好的耐蚀性，还有很好的耐水性和耐候性，干燥快，施工方便。缺点是附着力差。

环氧煤焦沥青漆：它是目前国内外应用最广泛的被称为高效能防腐蚀涂层，它的附着力、坚韧性、耐潮性、耐水性及耐化学腐蚀等方面都较其他涂料优异，因此，作为防腐蚀涂料得到广泛应用。

聚氨酯漆：是以多异氰酸酯和多羟基化合物反应而制得的含氨基甲酸酯的高分子化合物，特点是漆膜坚硬耐磨，具有优异的耐化学腐蚀性，耐碱、耐酸、耐水、耐热，对溶剂及油类也有良好稳定性，因此，可广泛作化学工业设备、贮罐、管道的防腐蚀涂料，以及用作高温高湿以及海洋气候条件下构件、机械设备、仪器仪表的涂装。

富锌涂料：它是由大量的锌粉及少量的成膜物质（黏结剂）混合而成。漆膜干燥后，其中锌粉占绝大部分（达90%以上），所以叫做富锌涂料。富锌涂料中的黏结剂，目前使用得最多的是环氧树脂，所得的产品叫做环氧富锌涂料。在富锌涂料中也有应用无机黏结剂的（如用水玻璃加适当的硬化剂），其产品就叫无机富锌涂料。它的防蚀性能，主要依靠锌对钢铁的阴极保护作用，通常是将它直接涂刷在钢铁制品表面作为底漆使用。

有机硅树脂漆：有机硅树脂漆不仅能耐 10% 的硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、氯化钠、烧碱、丁醇、煤油及 20% 醋酸，而且还具有很好的耐热性能。一般合成树脂漆的耐热温度大约在 150℃以下，而有机硅树脂漆可在 200℃下长期使用。若加入耐高温颜料或铝粉，则耐热温度可达到 400～500℃，如果采用玻璃质陶瓷粉，则可提高到 760℃。特殊的漆还可耐热至 800～900℃。

含氟聚合物涂料：含氟聚合物乳液涂料是由含氟聚合物乳液、填料和多种助剂配制而成，其品种繁多，有聚四氟乙烯乳液涂料（简称 F4 涂料）、聚全氟代乙丙烯乳液涂料（F46 涂料）、聚三氟氯乙烯乳液涂料（F3 涂料）、聚偏氟乙烯乳液涂料（PVDF 涂料）、聚氟乙烯涂料（PVF 涂料），它们都具有优良的耐高温性能和耐低温性能、耐磨性好、介电系数小、耐化学腐蚀性优异、耐候性好、使用寿命长等特点。但是与金属、非金属基材结合力低，施工成膜难。为了提高含氟涂料的工艺性和应用性，首先要解决含氟聚合物与基材的黏结问题。为解决涂覆成膜，可采用以下几种施工法：①真空溅射喷涂法；②等离子火焰喷涂法；③静电粉末喷涂法；④溶液喷涂固化法；⑤乳液喷涂烧结法（是较为普遍的，目前国内用得最多、生产量最大、使用范围最广的一种方法）。

由于氟树脂涂料产量小及价格昂贵，未能得到推广应用。目前，仍是聚四氟乙烯涂料产量最大，价格最便宜，应用范围最广，用量最多，已用于航天、航空、船舶、建筑、化工、食品、印染、纺织工业，涂覆于金属、陶瓷、玻璃、橡胶、塑料和纤维织物的表面。20 世纪 80 年代，开发出可在常温固化的氟乙烯-乙烯基醚共聚物涂料（FEVE）。在常温下，可用刷涂、喷涂和辊涂等普通涂装方法，这样就大大拓展了氟碳涂料的应用范围。近年来，以氟树脂开发的有机氟涂料产品也陆续进入了涂料应用市场，它们以特有的化学和物理性能受到人们的重视和关注。

3.10 衬里

为了防止腐蚀性介质与金属相接触，在工业生产中常常采用各种耐蚀材料贴衬、套衬或者黏合在金属设备或零件表面上，这种方法就叫衬里。

目前工业部门使用得比较多的是橡胶衬里、玻璃钢衬里和搪瓷衬里。不锈钢衬里也有使用，聚四氟乙烯衬里技术则显示了诱人的前景。

橡胶具有良好的耐酸碱性能，天然橡胶和合成橡胶均可用于防蚀衬里，有较长的应用历史，并有显著的防蚀效果。橡胶衬里是一种重要的防腐蚀技术，具有操作简单、施工方便、耐蚀性能好、使用安全等特点。过去多采用以天然橡胶为主的硬质胶进行衬里，其工艺成熟，耐蚀性能比较好，但是它的耐温性能和动态性能差，常因为不能随设备应力产生相应形变而发生破碎、开裂，而且使用寿命短，同时受施工和硫化工艺的约束（必须具备一定的硫化条件方可使用），对大型不易搬动和运输的设备则无法进行衬胶施工。随着合成橡胶的开发，国内外相继开发了两种新工艺橡胶衬里技术，一是预硫化丁基橡胶衬里技术，二是室温自硫化氯丁橡



胶衬里技术，解决了大型设备现场衬胶和硫化问题。

玻璃钢是玻璃纤维增强塑料的俗称。它是以合成树脂为胶结材料，以玻璃纤维为增强材料而制成。玻璃钢衬里施工原理基本与涂料保护相似，即以胶黏剂的黏合与固化作用使玻璃纤维变成一个整体覆盖在被保护的设备表面上。在进行玻璃钢衬里防护设计时要考虑材料的耐腐蚀性、材料与基体的黏结力、衬里层结构形式及衬里层数等。玻璃钢衬里的质量优劣还与金属表面预处理的好坏、树脂与玻璃纤维之间浸润的程度、玻璃布衬贴质量及固化热处理制度等因素有关。

搪瓷又称珐琅，是类似玻璃的物质。从防腐角度考虑，将其中的 SiO_2 成分适当增加（例如 60% 以上），搪瓷具有更好的耐酸特性，故称为耐酸搪瓷。如果在搪瓷釉中加入 20% ~ 30% 的 Al_2O_3，并减少碱分，还可获得耐热搪瓷。

聚四氟乙烯（PTFE）具有优异的化学稳定性，它几乎能耐所有常用的强腐蚀、强氧化性化学物质，同时还有耐高低温的特点，所以它是理想的防腐蚀材料。PTFE 质软，强度低，在防腐蚀领域中主要用作衬里材料。衬里有涂层和板衬两种形式。涂层必须达到一定的厚度才能达到防腐蚀的目的，但因 PTFE 的流动性差，施工困难，因此作为设备衬里更多的是采用板衬。由于聚四氟乙烯的线胀系数比金属大 10 倍，所以不宜用薄板与金属基体粘贴。多数情况下采用焊接、制成不黏合的松衬，为防止基体与松衬间空气膨胀和腐蚀性气体的留存，应在金属基体上开些小孔，并抽气减压至操作压力以下。

编写：曾为民（华东理工大学）
涂善东（华东理工大学）



第2章 磨损失效

1 磨损破坏的理论基础

1.1 固体表面

物质以某种状态或结构存在，通常称为某一相，相与相之间存在的交界区称为界面。固体材料的界面有三种。①表面：固体材料与气体或液体的分界面；②晶界（或亚晶界）：多晶材料内部成分、结构相同而取向不同的晶粒（或亚晶）之间的界面；③相界：固体材料中成分、结构不同的两相之间的界面。

本书主要针对表面进行探讨，对于固体和气体的界面又有两种不同的研究对象。

1）清洁表面 固体表面的三维晶体结构与真空之间的过渡区。经过诸如离子轰击、高温脱附、超高真空中解理、蒸发薄膜、场效应蒸发、化学反应分子束外延等特殊处理后，保持在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ Pa 超高真空下，使外来污染少到不能用一般表面分析方法探测的表面。

晶体表面是原子排列面，有一侧无固体原子的键合，形成了附加的表面能。从热力学来看，表面附近的原子排列总是趋于能量最低的稳定状态。达到这个稳定态的方式有两种：一是自行调整，因而原子排列情况与材料内部明显不同，在晶体内部，原子是受约束的，而在表面原子则是松弛的，如图 2.2-1 所示为 GaAs（110）表面；二是依靠表面的成分偏析和表面对外来原子或分子的吸附以及这两者的相互作用，使表面组分与材料内部不同。

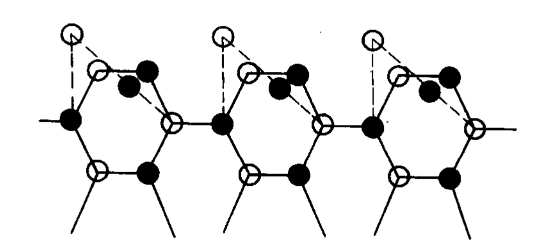


图 2.2-1 GaAs（110）表面，实线表示晶体内部原子的理想分布，虚线为表面松弛的原子分布状态

在 0 K 的情况下表面原子为静态结构，表面原子层都是一个理想平面，其中的原子作完整二维周期性排列，不存在缺陷和杂质。这样的平面称为完整突变光滑平面。当温度从 0 K 升高到 7 K 时，由于原子热运动，可以出现图 2.2-2 所示的表面晶体缺陷，此为所谓的 TLK 模型。这个模型是由 Kosset 和 Stranski 提出的，即在表面形成低晶面指数的平台（terrace）、单分子或单原子高度的突壁（ledge）以及单分子或单原子尺度的扭折（kink）。此外还有表面吸附的单原子（A）以及表面空位（V）。

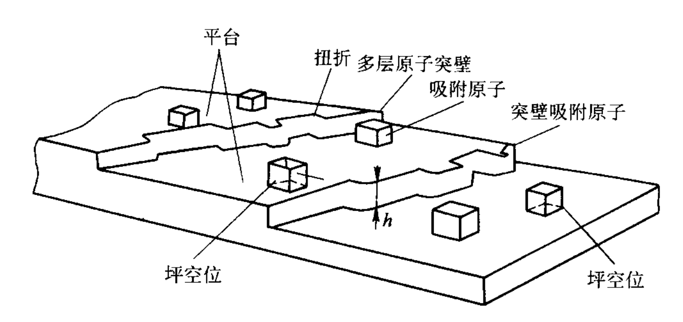


图 2.2-2 单晶表面的 TLK 模型

由于表面原子的活动能力较体内大，形成点缺陷的能量小，因而表面上的热平衡点缺陷浓度远大于体内。各种材料表面上的点缺陷种类和浓度都依一定条件而定，最为普遍的是吸附（或偏析）原子。

另一种晶体缺陷是位错（线）。由于位错只能终止在晶体表面或晶界上，而不能终止在晶体内部，因此位错往往在表面露头。实际上位错并不是几何学上定义的线，而近乎是一定宽度的“管道”。位错附近的原子平均能量高于其他区域的能量，容易被杂质原子所取代。如果是螺位错的露头，则在表面形成一个台阶。无论是具有各种缺陷的平台，还是台阶和扭折，都会对表面的一些性能产生显著的影响。

研究清洁表面需要复杂的仪器设备。对于一定的材料，其表面的清洁程度需要用相应的特殊处理方法和超高真空获得的情况来决定，并且清洁表面与实际应用的表面往往相差很大，得到的研究结果一般不能直接应用到实际，但藉此可对表面得到确定的特性描述。以此为基础，深入研究表面成分和结构在不同真空度等条件下的变化规律，对揭示表面的本质和了解影响材料表面性能的各种因素是重要的。

2）实际表面 暴露在未加控制的大气环境中的固体表面，或者经过一定加工处理（如切割、研磨、抛光、清洗、热处理等）、保持在常温和常压（也可能在低真空或高温）下的表面。

实际表面在宏观上看起来很光洁、平滑，经过车床加工的金属表面，峰高可达 5 μm，再经过仔细研磨，峰高可以减至 0.1 μm，但这相对于原子尺度仍然是很大的。在不同的尺度下，人们所看到的表象却很不相同。图 2.2-3 是一根磨得很尖的针尖，在显微镜的初始放大倍率下，可见加工痕迹，而针尖是截断的（图 a）；较大的放大倍数下，可见黏附在针上的细菌（图 b）；更大的放大倍率下还可发现即使细菌的表面也有一定结构（图 c）。

实际表面有下列一些重要特征。

1）表面粗糙度 经过切削、研磨、抛光的固体表面似乎很“平整”，然而用电子显微镜进行观察，可以看到表面有明显的起伏，同时还可能有裂纹、空洞等。

一般认为表面起伏波形的波距大于 10 mm 时为形状误差，1 ~ 10 mm 之间波距为波纹度。小于 1 mm 则为粗糙度讨



论的范围。

表面起伏波形主要由加工过程中刀具与工件表面的摩擦、切削分离时工件表面层材料的塑性变形以及工艺系统的高频振动和刀尖轮廓痕迹等原因造成。表面起伏波形对材料的许多性能有着显著的影响，因此要严格控制和评定，其中表面粗糙度的评定参数近 30 种。测量方法有比较法、光切法、光波干涉法、针描法、激光全息干涉法、激光光斑法、光点扫描法等。

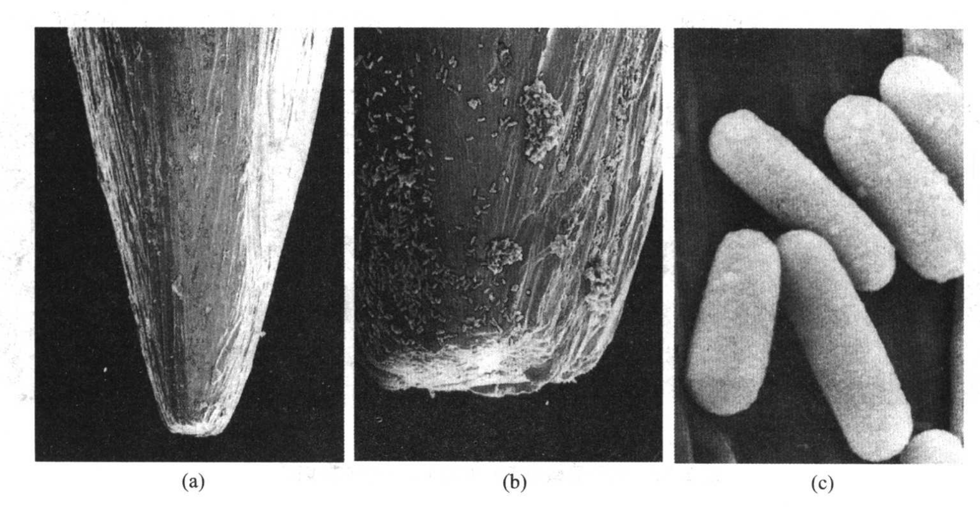


图 2.2-3 在不同放大倍率下针尖的表面形貌

2）表面层和残余应力　固体材料表面经机械加工后，在几个微米或者十几个微米的表层中可能发生组织结构的剧烈变化，从而使得各层组织是非均匀的。例如金属在研磨时，由于表面的不平整，接触处实际上是“点”，其温度可以远高于表面的平均温度，但是由于作用时间短，而金属导热性又好，所以摩擦后该区域迅速冷却下来，原子来不及回到平衡位置，造成一定程度的晶格畸变，深度可达几十微米。如图 2.2-4 所示，在 0.3～3 nm 范围，为化学与物理吸附层，在 10～100 nm 范围可能存在化学反应层，约在1 nm～100 nm 范围可能会形成一种非晶态层，称为贝尔比层（Beilby layer），其成分为金属和它的氧化物，而性质与体内明显不同，在更深的内层，约 1～100 μm，出现强变形层，继而出现小变形层。

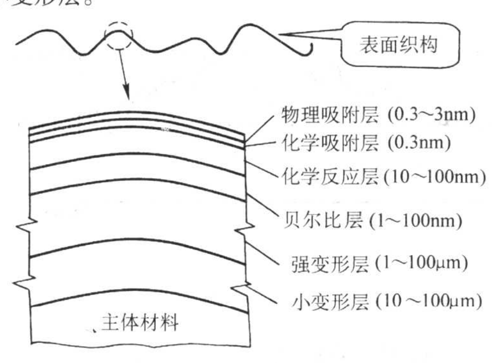


图 2.2-4 固体表面的多层结构

在最外层为固体与气体的作用，包括三种形式：吸附、吸收、化学反应。吸附是固体表面吸引气体与之结合，以降低固体表面能的作用。吸收是固体的表面和内部都容纳气体，使整个固体的能量发生变化。化学反应是固体与气体的分子或离子间以化学键相互作用，形成了新的物质，整个固体的能量发生显著的变化。

实际上，在工业环境中，可能存在各种不同的气体介质，包括 O_2、H_2O、CO_2、SO_2、NO_2 等各种污染气体，它们吸附于材料表面生成各种化合物，以及污染气体的化学吸附层和物理吸附层，其他液体腐蚀介质与材料表面接触后，也留下腐蚀形貌。

贝尔比层具有较高的耐磨、耐蚀性能，这在机械制造时可以利用。但是在其他许多场合，贝尔比层是有害的，例如在硅片进行外延、氧化和扩散之前要用腐蚀法除掉贝尔比层，因为它会诱发出位错、层错等缺陷而严重影响器件的性能。必须指出的是，贝尔比层是假设金属表面触点在高温下熔化和流动而产生，是假想的一层组织，实际上未必真实存在，因此，在 ASTM 的标准术语中并不推荐使用“贝尔比层”一说。

金属在切割、研磨和抛光后，还存在着各种残余应力，同样对材料的许多性能产生影响。实际上残余应力是材料经各种加工、处理后所普遍存在的。残余应力（内应力）按其作用范围和大小可分为宏观内应力和微观内应力两类。材料经过不均匀塑性变形后卸载，就会在内部残存作用范围较大的宏观内应力。许多表面加工、处理会在材料表层产生很大的残余应力。焊接也会产生残余应力。材料受热不均匀或各部分热膨胀系数不同，在温度变化时就会在材料内部产生热应力，它也是一种内应力。残余应力对材料的许多性能和各种反应过程可能会产生很大的影响，有好也有坏。例如材料在受载时，内应力将与外应力一起发生作用。如果内应力符号和外应力相反就能抵消一部分外应力从而起好作用，如果符号相同则互相迭加从而起坏作用。许多表面技术就是利用这个原理，即在材料表层产生残余压应力，来显著提高零件的疲劳强度，降低零件的疲劳缺口敏感度。

对于固体表面的表征，目前已有许多表面分析技术，高性能的显微镜可以分析出形貌、成分、相结构等信息，这里包括光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、高压电子显微镜、分析电子显微镜、场离子显微镜、场发射电子显微镜、声学显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜等。不同的显微设备上看到的固体表面也是不相同的。

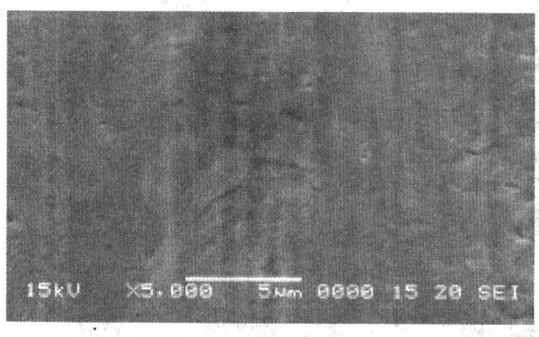
图 2.2-5 为电子显微镜下看到的光滑的钢带表面。可见该表面存在着微观尺度上的不平整，经在空气中热处理后，

表面生成一层氧化物。

图 2.2-6 为钢经抛光后的三维原子力显微镜图像，在 x 和 y 方向扫描范围为 3 μm，而在高度方向整个 z 轴范围为 40 nm。

图 2.2-7 为经抛光后的不锈钢表面擦痕测量的结果，由于原子力显微镜测量的为三维数据，擦痕深度很易获得。本例中所测得的擦痕深度为 8.6 nm，这是常规表面轮廓仪所难以获得的。

图 2.2-8 给出了扫描隧道显微镜下金属铬表面原子排列。纯铬的表面大体是六方排列的，在氮的环境下将引起原子重构，图中所示为鱼骨状重构，在隧道镜下看到的只是第一层的铬原子。



(a)氧化前

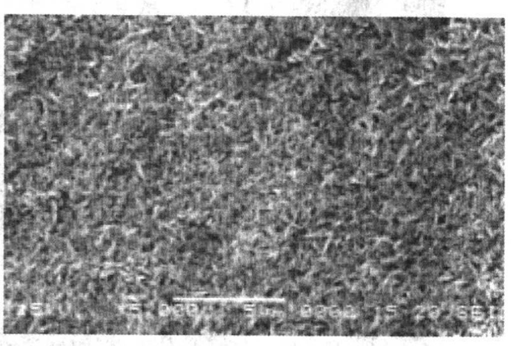

(b)氧化后

图 2.2-5　电子显微镜下光滑的 FeCrAl 钢带表面

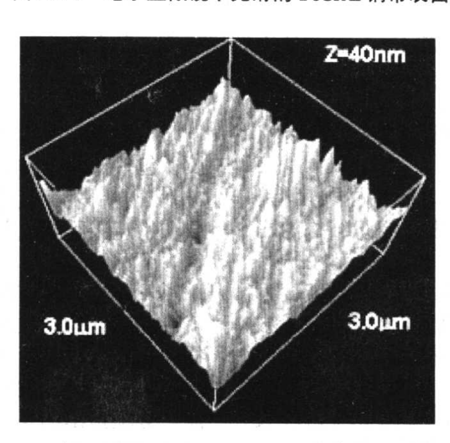
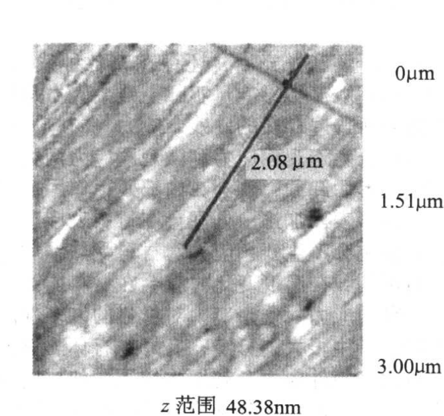
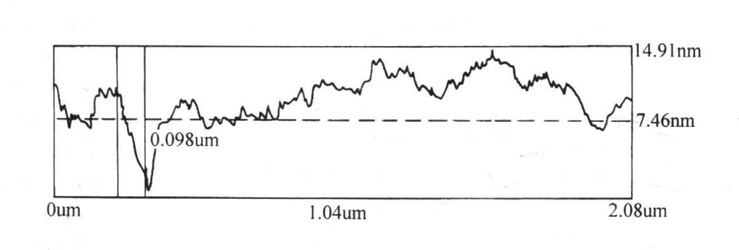


图 2.2-6　钢经抛光后的三维原子力显微镜图像（经美国 Pacific Nanotechnology，Inc. 同意）



z 范围 48.38nm

(a) 测量范围



(b) 擦痕深度

图 2.2-7　经抛光后钢表面擦痕深度
（经美国 Pacific Nanotechnology，Inc. 同意）

1.2　固体表面接触机制

固体表面接触机制首先涉及的是接触点上的力与变形的关系，因此必须深入了解固体的接触力学。这就要了解对各种各样几何形状的物体施加任何载荷时所产生的有关变形和应力的性质。

承受载荷的固体材料变形模式一般分为弹性变形和塑性变形。弹性变形的特征是应力与应变的关系为简单线性而且变形基本上是可逆的。在塑性变形的情况下，应力－应变关系是比较复杂的，即使在卸载后，仍存在一定的变形。实际上接触状态大多数是弹性变形与塑性变形的混合状态。因此作用于接触固体的载荷会在整个固体中产生一般的弹性性



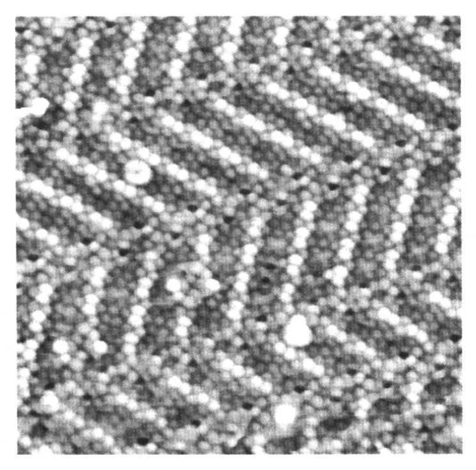


图 2.2-8 扫描隧道显微镜下金属铬表面原子排列
（经奥地利 Michael Schmid, Faculty of Physics, Vienna University of Technology 同意）

能，但是由于实际接触必定发生在表面微凸体的顶端，因此在这些地方就会发生局部的塑性变形。显然，塑性和弹性变形量的多少取决于所加的载荷值，而且塑性变形程度随着载荷的增加而增大。因此在金属加工过程中，当名义接触压力非常大时，表面的塑性变形量将增大。

下面将着重介绍载荷作用于圆柱体和球体时所产生的变形形式（米格兰比，1998）。这种研究之所以有价值在于下面两个原因。

1）有很多工程接触是圆弧形物体的接触，例如车轮与轨道、滚动轴承、齿轮的轮齿啮合、许多变速传动以及带、绳传动。

2）凡是固体都具有表面微凸体，这种微凸体可以视为很小的球状突起。因此，本来是平面的物体接触却变为研究一系列粗糙不平的球体接触，而我们将集中研究这些球状微凸体顶端的变形。

（1）弹性接触

如果在载荷 W 下接触面上的变形处于弹性范围，呈半圆分布的法向接触应力 p 如图 2.2-9 所示，则对球形浮凸与平坦表面接触的 a，b，p 以及平均接触应力 p_m 理论上可由

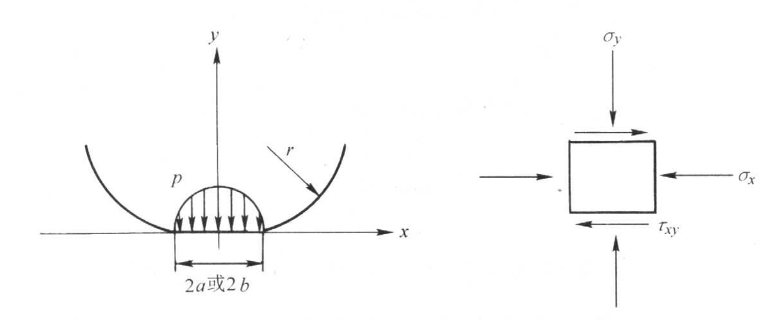


图 2.2-9 法向接触应力 p 在半圆上的分布以及对界面亚表层中应力 σ_x，σ_y，τ_{xy} 的定义

下式给出（图中符号：a 为一个圆形接触面积的半径，$2b$ 为圆柱与半平面的接触宽度）：

$$a = \left(\frac{4Wr}{4E^*}\right)^{1/3} \tag{2.2-1}$$

$$p = p_0\sqrt{1-(x/a)^2} \tag{2.2-2}$$

$$p_m = \left(\frac{16E^{*}W}{9\pi^3 r^2}\right)^{1/3} \tag{2.2-3}$$

对圆柱形浮凸与平坦表面的接触，则有：

$$b = \left(\frac{4Wr}{\pi E^* l}\right)^{1/2} \tag{2.2-4}$$

$$p = p_0\sqrt{1-(x/b)^2} \tag{2.2-5}$$

$$p_m = \left(\frac{\pi E^* W}{16rl}\right)^{1/2} \tag{2.2-6}$$

式中，p_0 为最大接触应力；E^* 为用 $(E^*)^{-1} = [(1-\nu_1^2)/E_1] + [(1-\nu_2^2)/E_2]$ 定义的等效弹性模量。对于式(2.2-4)~式(2.2-6)的圆柱接触下，图 2.2-9 中定义的应力 σ_x，σ_y，τ_{xy} 在界面亚表层中的分布示于图 2.2-10a 和 b 中。σ_x 为沿图 2.2-10a 中 $x=0$ 平面 x 轴方向的压应力，σ_y 为沿图 2.2-10a 中 $x=0$ 平面和图 2.2-10b 中 $y=-b$ 平面 y 轴方向上的压应力。图中的 τ_{xy} 为主剪切应力，由下式给出：

$$\tau = \frac{1}{2}\sqrt{(\sigma_x-\sigma_y)^2+4\tau_{xy}} \tag{2.2-7}$$

如果在接触副中施加切向力，τ 的最大值的位置将向接触界面的球形表面方向移动。

（2）弹塑性接触

如果圆柱接触的载荷超过一定极限，则在那些满足屈服判据的接触点上发生局部的塑性屈服。根据 Tresca 屈服准则，如图 2.2-10a 的 xy 平面所示，于 $(0, -0.786b)$ 处开始产生局部屈服，此处的 τ 为屈服的最大值。当 $p_0 = 3.3k$（k 是临界剪切强度）时出现上述情况。当 p_0 进一步增大，屈服区增大。当 p_0 超过 $4k$ 时，在 $(+0.87b, -0.5b)$ 处，τ_{xy} 达到 k，在 x 方向上开始塑性流变。图 2.2-10c 示出了圆形弹性变形区以及应力循环累积的塑性应变阴影区。

除了法向载荷外，如果施加切向力，局部的屈服区进一步扩大，这取决于力的大小以及如图 2.2-11 所示力的向前和向上的移动，此处的摩擦因数 μ 是变化的，并且在恒定的接触应力 p_0（$=4k$）下切向力由 $q_0 = \mu p_0$ 给出。当 $\mu = 0.5$ 时，表面上出现塑性变形并覆盖整个接触区。塑性变形区的周围处于弹形变形状态，因此接触状态是弹塑性的。

（3）塑性接触

在大载荷和摩擦力作用下，塑性变形区发展很大并覆盖整个接触区，此时的接触完全处于塑性状态，称为整体屈服的塑性接触。

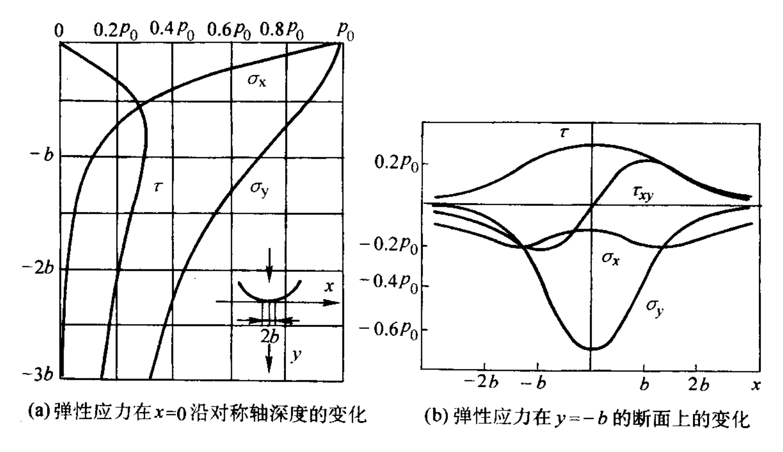
对于一种刚塑性体，可以用滑移线场理论来对这种情况下的接触应力进行理论分析。图 2.2-12 给出了塑性接触的二维模型，法向接触应力 p 和剪切应力 s 理论上可由下式给出：

$$p = k\left[1+\frac{\pi}{2}+2(\varepsilon-\theta)+\sin 2\varepsilon\right] \tag{2.2-8}$$

$$s = k\cos 2\varepsilon \tag{2.2-9}$$

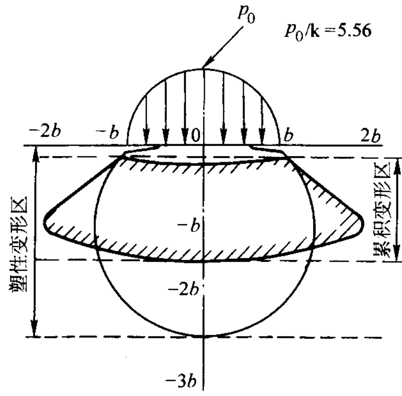
式中，k 为材料的临界剪切强度（流变应力）；ε 为滑移线角度；θ 为塑性表面的斜率。





(a) 弹性应力在 $x=0$ 沿对称轴深度的变化

(b) 弹性应力在 $y=-b$ 的断面上的变化



(c) 稳态接触下的圆形弹性变形区以及循环积累的塑性应变阴影区

图 2.2-10　圆柱和平面接触下接触区的应力分布

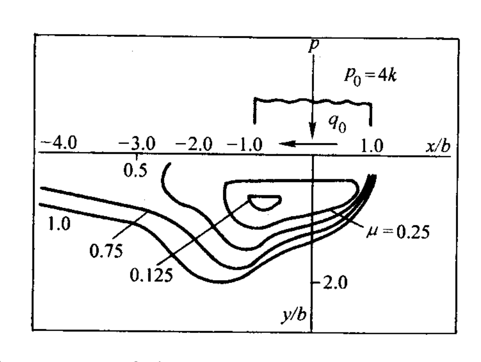


图 2.2-11　不同摩擦因数下的塑性变形区，在 $\mu=0.5$ 时，表面上出现塑性变形并覆盖整个接触区

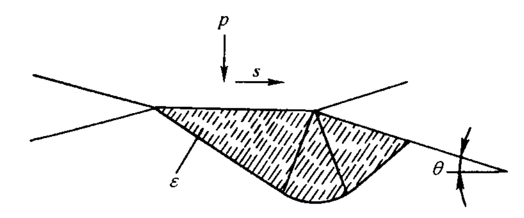


图 2.2-12　粗糙面间的二维接触模型，塑性变型区可用滑移线场理论得出

若刚性的冲头和刚性完全塑性平面间接触如图 2.2-13 所示，则法向接触应力 p 可通过图 2.2-12 中的特殊情况给出：

$$p=2k\left(1+\frac{\pi}{2}\right) \tag{2.2-10}$$

式（2.2-10）对硬度 HV 和屈服应力 Y 之间的试验关系作出了如下很好的解释：

$$\mathrm{HV}\approx 3Y \tag{2.2-11}$$

式中，根据 Tresca 屈服准则，$Y=2k$，根据 von Mises 屈服准则，$Y=\sqrt{3}k$。

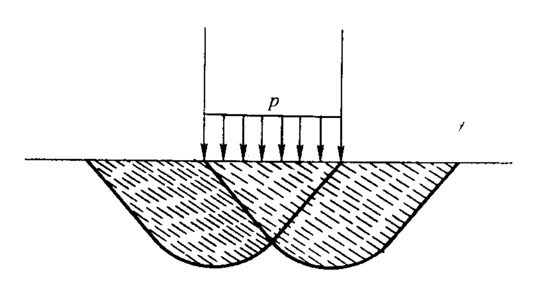


图 2.2-13　在刚性冲头与刚性完全塑性平面间接触时的塑性变形区

1.3　摩擦学模型

（1）摩擦学经典模型

人类对摩擦现象很早就有认识，并能用来为自己服务，如史前人类的钻木取火。《诗经·邶风·泉水》中有“载脂载宜，还车言迈”的诗句，表明中国在春秋时期已应用动物脂肪来润滑车轴。最早对摩擦现象进行研究的是意大利科学家达·芬奇（Leonardo da Vinci，1452—1519），他提出摩擦力与物体的重量成正比，与法向接触面积无关。1699 年法国工程师阿蒙顿（G.Amonton）和 1785 年法国科学家库仑

(C. A. Coulomb)进行摩擦试验，建立了摩擦基本定律，一般称为阿蒙顿－库仑古典摩擦定律，主要内容如下。

1）摩擦力与作用于摩擦面间的法向载荷成正比，即：

$$F=\mu L \tag{2.2-12}$$

式中，F 为摩擦力；L 为法向载荷；μ 为摩擦因数（Coefficient of Friction）。

2）摩擦力的大小与名义接触面积无关。

3）静摩擦力大于动摩擦力。

4）摩擦力的大小与滑动速度无关。

5）摩擦力的方向总是与接触表面间的相对运动速度的方向相反。

古典摩擦定律长期以来被认为是正确的，并应用于工程中。但是近代对摩擦的深入研究，发现上述定律在很多情况是不正确的，例如：

① 当法向载荷不大时，对于一般材料，摩擦力与法向载荷成正比，但当载荷较大时，对于某些极硬材料（如钻石）或软材料（如聚四氟乙烯），摩擦力与法向载荷不成正比。此外，摩擦因数 μ 在很多情况也不是常数，而是与摩擦副材料和环境条件（如表面温度，表面粗糙度和污染状况）等有关的一个综合特性系数。

② 对于有一定屈服点的材料（如金属材料），摩擦力与名义接触面积无关；而对于弹性材料（如橡胶）或黏弹性材料（如某些聚合物），摩擦力与名义接触面积的大小则存在某种关系，对于非常洁净、光滑的表面或载荷很大时，由于在接触面间出现强烈的分子吸引力，此时摩擦力与名义接触面积成正比。

③ 对于黏弹性材料，静摩擦因数不一定大于动摩擦因数。

④ 对于很多材料，摩擦因数与滑动速度有关。

因此，在应用古典摩擦定律时，应注意它的局限性和适用范围。

（2）摩擦学的微观模型

由于实际表面存在着波纹度和粗糙度，当两个物体接触时，总是不连续的。为此，接触面可分为三种不同的形式：名义的，轮廓的，实际的。实际接触面积的大小对于分析应力和变形以及摩擦热源的尺寸是重要的，通过这些参数可以确定摩擦表面的变化与破坏。实际的接触面积约是轮廓面积（或者是没有波纹度的名义面积）的 1%。接触点的大小取决于接触面的不平度及其几何外形，在较大的载荷时，一般认为接触面积的增加是以接触点数量增加为条件的，而不是改变接触点的直径。

两平坦平面接触的示意模型如图 2.2-14，在法向载荷 W 下表观面积 A_a 上的微观接触点的数目为 n。

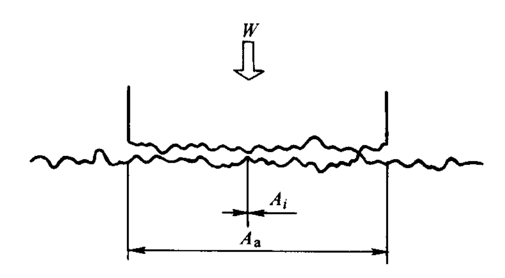


图 2.2-14 两组粗糙表面接触的示意模型，A_i 为两组粗糙面之间的第 i 个接触点的微观接触面积，A_a 为表面接触面积

如果将两粗糙面之间的第 i 个接触点用微观接触面积 A_i 表示，可称之为结点。整个接触面上的总实际接触面积 A_r 由下式解出：

$$A_r=\sum_{i=0}^{n}A_i$$

由图 2.2-15 所示的二维结点模型，总载荷 W 和总摩擦力 F 由下式给出

$$W=\sum_{i=0}^{n}W_i=\sum_{i=0}^{n}(A_ip_i\cos\theta_i+A_iS_i\sin\theta_i) \tag{2.2-13}$$

$$F=\sum_{i=0}^{n}F_i=\sum_{i=0}^{n}(A_ip_i\sin\theta_i+A_iS_i\cos\theta_i) \tag{2.2-14}$$

式中，p_i 和 S_i 分别为在一个结点处的法向应力和切向应力。表观接触面积 A_a 的摩擦因数 μ（$=F/W$）可由式（2.2-13）和式（2.2-14）得出。

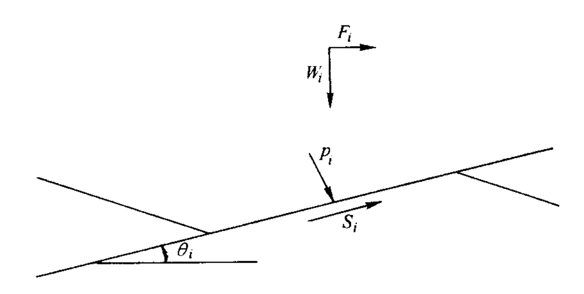


图 2.2-15 二维结点模型

（p_i 和 S_i 分别为界面上的法向应力和切向应力，θ_i 是凸点夹角）

$$\mu=\frac{\sum_{i=0}^{n}(A_ip_i\sin\theta_i+A_iS_i\cos\theta_i)}{\sum_{i=0}^{n}(A_ip_i\cos\theta_i-A_iS_i\sin\theta_i)} \tag{2.2-15}$$

假定所有接触点有相同的 A_i 和 p_i 值，通过引入局部摩擦因数 $\mu_i=S_i/p_i$，式（2.2-15）可简化如下：

$$\mu=\frac{\sum_{i=0}^{n}(\tan\theta_i+\mu_i)}{\sum_{i=0}^{n}(1-\mu_i\tan\theta_i)} \tag{2.2-16}$$

要精确估算摩擦因数，必须知道 A_i，p_i，S_i 和 θ_i 值的所有可能的分布。为此必须研究接触点局部摩擦变形情况。

目前较著名的微观模型有黏着-犁沟（Adhesion-Ploughing）模型。

该理论认为，当接触表面相互压紧时，它们只在微凸体的顶端接触（图 2.2-16），由于实际接触面积很小，接触着的微凸体上的压力很高，足以引起塑性变形并使紧密接触发生牢固黏着，即接点产生“冷焊”现象。此时，若要接触物体产生相对滑动，必须剪断冷焊点。因此摩擦力的黏着分量可表示为：

$$F=A_r\tau=\frac{L\tau}{\sigma_y} \tag{2.2-17}$$

而

$$\mu=\frac{F}{L}=\frac{\tau}{\sigma_y} \tag{2.2-18}$$

式中，A_r 为实际接触面积；τ 为黏着点的抗剪强度；L 为法向载荷；σ_y 为材料的屈服压力。

式（2.2-17）表明，摩擦力与法向载荷 L 成正比，与名义接触面积无关。这与经典摩擦定律中的要点 1）和 2）一致。但是，由上述黏着摩擦理论计算得出的摩擦因数与试验数据差异较大。例如一些金属按上述黏着摩擦理论得出的摩擦因数约为 0.2，而在空气中试验测得的摩擦因数 $\mu\geqslant0.5$，在真空中的摩擦因数则更大。金属在黏着不受氧化膜或其他



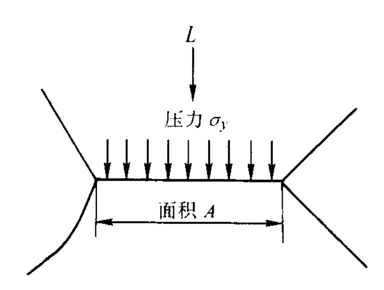


图 2.2-16 单个微凸体接触点的示意图

沾染物所妨碍的高真空条件下可获得很大的摩擦力，这一事实表明实际接触面积一定比简单理论所指出的大得多，因此，必须对黏着摩擦理论进行修正。一般认为产生差异的原因主要有以下两点：

1）黏着接点长大现象 在静摩擦时，实际接触面积与载荷成正比。而在滑动时，有切向力的作用，材料的屈服是由法向压应力 σ 和切应力 τ 合成作用的结果。如图 2.2-17 所示，当切应力 τ 逐渐增大到 τ_y，黏着接点产生塑性流动，使接触面积增大，即黏着接点“长大”。此时实际接触面积 A_r 为：

$$A_r = A + \Delta A \tag{2.2-19}$$

式中，A 为只有法向载荷作用时的实际接触面积；ΔA 为由于切应力作用引起的实际接触面积的增量。

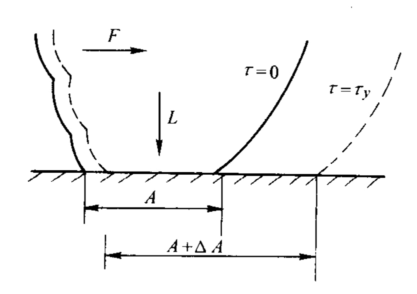


图 2.2-17 黏着接点增大现象示意图

由上式可知，在真空中洁净的表面摩擦时，由于切应力的作用，黏着点增大，实际接触面积增加，因而摩擦因数变大。

2）沾染膜的影响 摩擦副在空气中滑动时，材料（特别是金属材料）表面被覆盖一层薄的沾染膜（如氧化膜等），此时载荷由本体硬金属材料承受，而剪切产生于沾染膜。其摩擦副实质上是沾染膜之间的摩擦，只有在沾染膜破坏以后才是摩擦副材料之间的直接摩擦。

在摩擦副表面存在沾染膜时，当剪应力 τ 达到沾染膜的抗剪强度 τ_i 时，表面膜接点被剪断，摩擦副开始滑动。此时，摩擦因数为

$$\mu = \frac{\tau_i}{\sigma_y} \tag{2.2-20}$$

式中，τ_i 为界面污染膜的抗剪强度；σ_y 为材料本体的屈服强度。

一般情况下沾染膜的剪切强度较低，同时黏着接点的增长较小，所以摩擦副在空气中的摩擦因数较真空中洁净表面为低。

在金属与金属接触而发生接点“焊合”的极端情况下，可以认为分隔膜的厚度为零，或者它由两种金属的软者组成。在大气条件下作干滑动时，金属被氧化膜所覆盖，仅仅在氧化膜破裂的那些地方，金属与金属接触而发生“焊合”。在这种情况下，界面的有效抗剪强度将介于较软金属的抗剪强度与氧化膜的抗剪强度之间，其精确值取决于金属与金属接触和金属与氧化膜接触的相对值。由此不难理解在硬的金属材料表面涂覆一层软金属可以降低摩擦因数。

黏着-犁沟摩擦理论还认为，当硬的粗糙表面在软的表面上滑动时，硬的表面上的微凸体可能压入软的表面使之产生塑性变形，并划出一条沟槽（犁沟），这时，摩擦力中的犁沟（或犁削）分量便为摩擦力的主要分量。

现设想有一硬材料，其表面由许多半角为 θ 的相同锥形微凸体所组成，与一表面较平的软材料相接触（图 2.2-18）。在摩擦时，只有每个锥形微凸体的前表面与对方材料相接触，而垂直投影接触面积为：

$$A = n\frac{\pi r^2}{2} \tag{2.2-21}$$

式中，n 为微凸体总数。于是：

$$W = Ap_0 = n\frac{\pi r^2}{2}p_0 \tag{2.2-22}$$

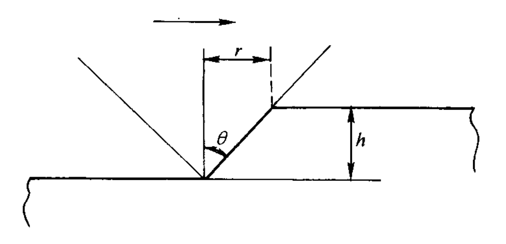


图 2.2-18 硬的锥形微凸体在软表面上犁沟

同样，考虑了材料因塑性流动而产生位移时的总投影面积，可求得摩擦力 F，即：

$$F = nrhp_0 \tag{2.2-23}$$

因此

$$\mu = \frac{F}{W} = \frac{2h}{\pi r} \tag{2.2-24}$$

但

$$\frac{h}{r} = \cot\theta$$

所以

$$\mu = \frac{2}{\pi}\cot\theta \tag{2.2-25}$$

对于不同形状的微凸体，可求得同样的表达式，采用这种方法后，μ 总是等于微凸体的垂直投影面积的一半除以微凸体的水平投影面积。上述理论假设垂直方向和水平方向的屈服压力相等。

单个微凸体的切向滑动阻力是由剪切项和犁沟项所组成：

$$F = A_V s_0 + A_H p_0 \tag{2.2-26}$$

式中，A_V 和 A_H 各为垂直和水平投影面积。

对于大多数金属表面上的微凸体，θ 角很大而且 A_H/A_V 很小，因而犁沟项与黏着项相比可以忽略不计。对于 θ 较大的粗糙表面，犁沟项与黏着项相差不大。

（3）纳米摩擦学理论

Bowden 和 Tabor 的黏着－犁沟理论说明摩擦与宏观的表观接触面积无关，但事实上它与真正的接触面积成正比。也就是说，表面的不规则处互相接触并嵌入。所有这些接触点的总和构成了真正的接触面积。摩擦主要来自真正接触点的附着连接，这种附着连接是如此之强以致细小的碎片不断地被磨损掉。

但是这种解释在原子尺度上并不成立。它不能解释即使在磨损可忽略不计的情况下也存在显著的摩擦。在 20 世纪 70 年代，人们通过“表面力装置”（SFA）测定得知，在原子尺度上存在摩擦但却无明显磨损；至 80 年代末，IBM 公司的研究人员发明了原子力显微镜，它由安装在一个柔性悬



臂末端的锋利的针尖组成，当针尖在样品表面扫描时，作用在尖端上的力使悬臂偏转，用光电手段（如干涉）定量测定水平的和垂直的偏转。90 年代初，IBM 公司研究人员在超高真空中用原子力显微镜研究接触面积小于 20 个原子的钻石尖在结晶的钻石表面上的滑动，得到的结果是摩擦力与正压力无关。根据经典摩擦定律，这意味着零摩擦，但是他们的结果不仅摩擦很明显，而且切变应力（为保持一个物体在另一个物体上滑动每单位实际接触面积所需的力，是摩擦的一个量度）也十分巨大。

1991 年，美国东北大学 Krim 教授首先将在纳米尺度上完全确定的几何形状下研究的摩擦学称为纳米摩擦学，它在原子、分子尺度上研究界面上的摩擦磨损过程及其对策。采用原子力显微镜对一些材料可以记录到原子尺度的摩擦力。图 2.2-19 为在氯化钠晶体表面往复运动记录到的“摩擦回路”。锯齿形曲线代表了晶体表面上的原子晶格，由于针尖跨过晶格时热激活所造成的跳跃，齿峰高度并不均等。

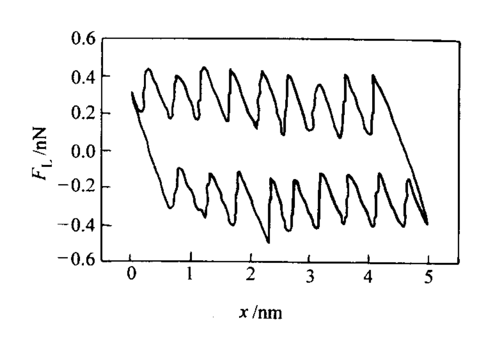


图 2.2-19　原子力显微镜在氯化钠晶体表面记录的原子尺度摩擦

目前 AFM + FFM（原子力显微镜和摩擦力测量技术）被认为是研究摩擦现象最为有效的方法，可用以研究表面粗糙度、黏着、摩擦、擦痕、磨损、压痕、材料转移和边界润滑等现象。原子尺度的摩擦力和位移变化可用法向和横向的原子间作用力变化来解释。由于在微观测量中犁沟分量的贡献较小，因此微尺度下的摩擦力比宏观尺度的摩擦力小。微尺度的摩擦力是和荷载大小相关的，其值一般随法向载荷增大而增大，当接触应力大于较软材料的硬度时，接近宏观摩擦力。应用 AFM 研究磨损的演化可以发现磨损源自纳米尺度的擦划，若使一个滑动表面实现零摩擦和磨损，接触应力应小于软材料的硬度以减小塑性变形，同时表面应无纳米尺度的擦划。目前的 AFM 还可以记录载荷 - 位移曲线，可测得纳米压痕硬度和弹性模量，而压痕深度小于 1 nm。陶瓷在纳米尺度的硬度高于微米尺度的硬度，在纳米尺度下有良好的塑性和蠕变。擦痕法和纳米压痕技术是评价超薄膜黏着和变形抗力的有效方法。用 AFM 还能测得纳米尺度的材料转移，对润滑膜的测量起着十分重要的作用。目前通过 AFM 测量已得知在微纳尺度下的摩擦因数和磨损率较小，而硬度较大。可见微纳摩擦学的研究有助于定义超低摩擦和零磨损的区域。

研究表明，经典摩擦定律不尽适用于原子尺度，摩擦定律应当重写为：

第一，摩擦力取决于两个表面在多大程度上容易黏附：它与把两个表面挤压在一起的力的不可逆性的程度成比例（这种不可逆性指当表面粘在一起时与它们变为不相黏附的过程相比，表面有如何不同的表现），而不是与力的全部强度成比例；摩擦力与载荷的关系实际上可以重写为：

$$f \propto F_N^{2/3} \tag{2.2-27}$$

有些情况下，摩擦力甚至与载荷大小无关。

第二，摩擦力与实际的接触面积而不是与表观接触面积成比例。

第三，只要不让表面变热和滑动速度远远小于声速时，牵接力与真正接触点界面上的滑动速度成正比。

摩擦力是非常复杂的，如果能够确定微观接触和宏观材料之间精确的性质，那么对摩擦更好的认识能够导致改进润滑剂和抗磨损机器部件之类的工业上的革新，可避免巨大的经济损失。

到目前为止，关于摩擦现象仍缺乏令人满意的解释。一般认为，实际接触的面积和正向力成正比，所以，阻力和正向力成正比。但不管是微观的理论分析或是数值的仿真都没法证实这种解释。最近，物理学家又提出了摩擦现象新的解释。一种解释认为杂质（不同种类的原子团）的存在是关键。数值仿真发现，这些容易四处跑的杂质原子很容易陷在表面间的缝隙中，而将固体表面卡住。要使表面再度滑动必须越过这些杂质原子。所需要的力经计算是和物体重量成正比，而且，几乎和表观接触面积无关。另一个截然不同的解释由美国德州大学的 Gerde 与 Marder 提出，它牵涉到剪应力造成的裂缝的自行愈合的机制。这个问题和剪应力有关，是因为推力的方向沿着表面而提供了剪应力，而表面间的空隙就是一种广义的裂缝。研究发现，这种裂缝在“头”的那一端（运动方向前沿）会有很大的应力扯开原子，而在尾端会自行愈合，所以裂缝会跑动。这个模型预测激活裂缝的最小应力大致和正向力成正比，一旦施力超过这个极小值，就可以造成自行愈合的裂缝，而使表面相互滑动。这个重要的新解释将会激发新的实验设计，来验证其是否为真，而让我们对摩擦的微观图像有更深入的了解。

1.4　磨损理论

当两个作相对运动的表面互相作用时，就会发生磨损，由于表面反复摩擦导致微观机械断裂，从而使材料表面发生连续的损耗。即使当表面有一些化学反应产物，诸如氧化物或腐蚀产物时，在许多情况下仍然产生表面的体积流失，亦归于磨损破坏。

磨损的成因和表现形式是非常复杂的，人们可以从不同的角度对它进行分类，按照磨损机理可分为四大基本类型，即①黏着磨损，②磨料磨损，③表面疲劳磨损，④腐蚀磨损。此外还包括热磨损和侵蚀磨损（包括固体微粒侵蚀、流体侵蚀、气蚀侵蚀和电火花侵蚀）等。在理论上根据材料的变形可以分为弹性接触下的磨损、弹塑性接触下的磨损以及塑性接触下的磨损。

（1）弹性接触下的磨损

如果材料是理想均质的，则在弹性接触下不存在塑性屈服区。但实际材料中存在着各种非均质性。如单晶在剪切应力下由于择优滑移而产生滑移面，多晶材料具有晶界和夹杂，而所有的晶体材料均存在空位。由于材料中的这些非均质性，即使均质材料的理论应力低于屈服应力时，接触区内局部的应力也会超过材料的屈服应力。因此所谓弹性接触下的磨损实际上是局部产生塑性变形和断裂的结果。在疲劳的情况下，只要表面或亚表面的局部产生的剪切应力或应变超过疲劳容限，疲劳磨损便会发生。

在纯弹性区域，在滚动发生后，金属原子晶格的变形完全恢复，因此不会发生磨损或产生位错。但是按照宏观上计算出来的接触应力，常常并不能说明磨损是否发生，从宏观上看接触可能是完全弹性的，而局部却产生位错和滑移，如图 2.2-20 所示为采用分子动力学方法模拟金刚石划过铜表面的位错情况，仅在接触部位的前端产生不可逆的位错线。

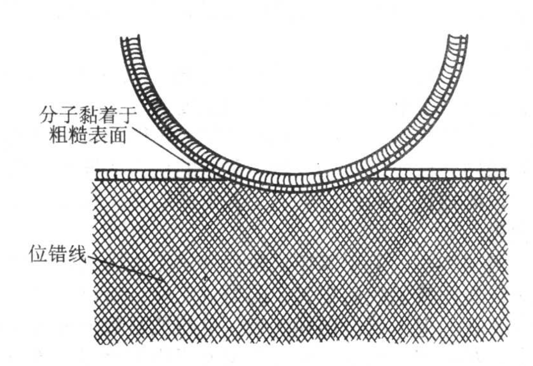
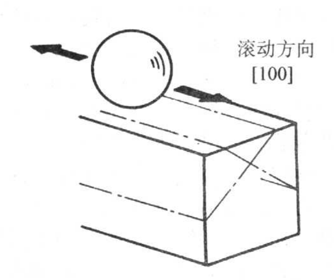


图 2.2-20　金刚石在铜表面划过产生的位错线

Dufrane 和 Glaeser 研究了 AISI 52100 钢的滚子在 MgO 单晶上发生滚动接触后的变形问题。当载荷为 570 g 时，其最大 Hertz 压力是 148 MPa（最大剪切应力为 370 MPa），对均质材料而言足以维持弹性接触，然而在［100］方向经一个滚动循环后却产生了位错，图 2.2-21 示出了横截面上的位错蚀坑花样；由于［100］$_{45}$平面上的滑移，也产生了平行和垂直于滚动方向的表面滑移线。对于载荷 244 g，［110］方向经一个滚动循环的情况，其最大 Hertz 压力是 111.2 MPa，观察表明在一次滚动循环后，在［110］方向上再次产生位错，位错密度在同一位置随反复滚动而增加，最终裂纹在表面萌生，表面层出现分层，因此，这种磨损的机制是疲劳。可见即使当接触载荷小到对均质材料在理论上足以保持弹性接触时，在亚表面也能产生位错与裂纹。



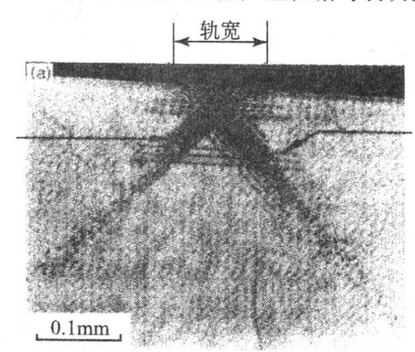


图 2.2-21　横截面上的位错坑花样

图 2.2-21 AISI 52100 钢的滚子在 MgO 单晶上发生滚动接触后在横截面上产生的位错蚀坑花样。

对于陶瓷材料而言，情况则可能很不相同，在表面接触和摩擦时其整体和局部都可能处于弹性状态，而磨损同样发生。图 2.2-22 为用透射电镜对氧化锆陶瓷严重磨损表面的观察，其中间晶粒为单斜晶系，周边则为四方晶格的晶粒，仅在中央有一个孤立的位错，未见位错流动。根据磨损后对表面和产物的化学分析和结构分析，可以认为磨损的机制是摩擦化学因素（tribochemical effect）主导的。

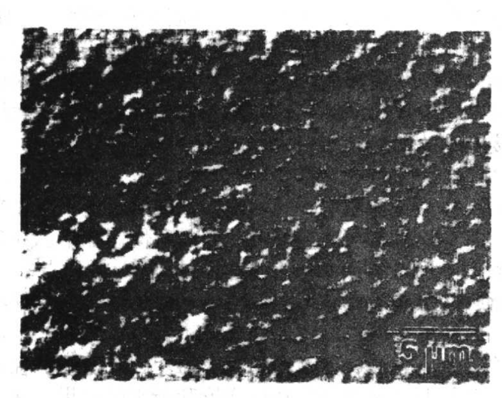
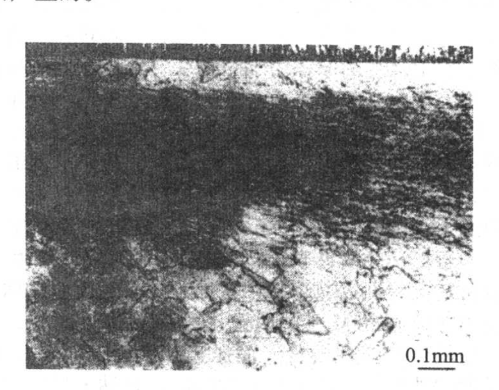


图 2.2-22　透射电镜下氧化锆陶瓷严重磨损表面的形貌，晶粒为单斜晶系，周边四方晶格的晶粒，仅中央有一个孤立的位错，而不存在位错流动

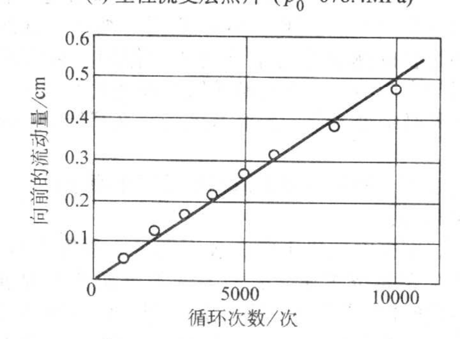
（2）弹塑性接触下的磨损

表层及亚表面层中的弹塑性变形在摩擦与磨损过程中起重要作用。在一定的接触载荷下，表面下方出现塑性变形状态，如图 2.2-23 所示。

图 2.2-23a 示出了沿接触轨迹铜盘的横断面，在表面下方约 0.24 mm 处可观察到黑色面上的塑性变形。在图中可清楚地观察到塑性流动的方向，表面层仍维持无塑性变形。图 2.2-23b 示出了在光学显微镜下观测到的表面层在摩擦方向上的位移，它是由亚表面层的塑性流动所引起的。位移随滚动摩擦循环次数而线性增加。亚表面层的塑性流动和铜表面层的位移，是由于在 678.4 MPa 的最大接触压力下反复滚动接触所产生的。



(a) 塑性流变层照片（p_0=678.4MPa）



(b) 朝前的流动量与应力循环次数的关系

图 2.2-23　铜盘与钢盘经滚动接触后在接触表面下方的塑性流变



塑性流变过程中，流动区内产生加工硬化。这种情况示于图 2.2-24 中，硬度峰位于表面层下方 130 μm 处，其最大硬度值随滚动循环次数的增加而增高。当滚动循环次数达到 2×10^6 次后，最大硬度值达到 400HV，此时在表面出现点蚀。

像在图 2.2-21，图 2.2-23 和图 2.2-24 中所示的一样，在弹性接触或弹塑性接触下反复的摩擦会在某些应力集中点附近产生局部塑性变形的累积，经多次反复摩擦后萌生裂纹并扩展。在这种情况下裂纹萌生和扩展的机制是疲劳断裂机制。由于疲劳是一种由材料显微组织的非均质性所控制的速率过程，因此通过这一机制产生的磨损称为“疲劳磨损”。材料疲劳破坏造成的磨损，意味着疲劳破坏发生在摩擦表面的微观区域上，在这个区域由于多次机械冲击作用的结果，可能发生弹性接触变形，也可能发生弹塑性接触变形。在第一种情况下，发生疲劳破坏前的循环次数是上千次或更多一些。第二种情况下，破坏前的循环次数是几十次或稍多些，这种破坏称为低周疲劳破坏。

疲劳磨损可作为概率过程来处理，磨损寿命和接触压力之间的关系类似于疲劳断裂中的 S-N 曲线。

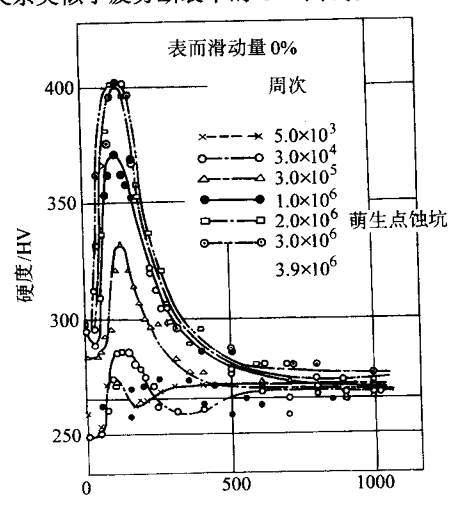


图 2.2-24 钢（0.45 C，0.27 Si，0.85 Mn）在反复滚动过程中表面下部硬度分布的变化

(3) 塑性接触下的磨损

当接触压力足够大到能够在接触点形成全面屈服时，塑性变形区覆盖整个接触面，在滑动过程中接触面的形状逐渐变化。

根据初始接触条件，例如表面形状、两表面的硬度相界面上的摩擦因数，将会出现六种有代表性的磨损过程，如图 2.2-25 所示。

在图 2.2-25 中，字母 H 代表硬的滑动，字母 S 代表软的滑动。当两表面发生如图 2.2-25a_1 所示的变形时，接触界面开始波动，如图 2.2-25a_2 所示，裂纹从接触界面的边缘向亚表面扩展，表面的一部分为匹配表面去掉，如图 2.2-25a_3 所示。当接触界面上的黏着很强，足以形成裂纹形核和扩展的剪切应力时，则发生上述情况。

当软凸面与具有相同硬度或更硬的平坦表面相接触时，如图 2.2-25b_1 所示，两表面发生强烈黏着，在接触界面的前缘萌生裂纹并通过匹配面的相对运动到达软凸点处，如图 2.2-25b_2 所示，通过黏着从凸点转移到平坦表面而产生薄的鱼鳞状磨损粒子，如图 2.2-25b_3。这种类型的磨粒称为剪切舌。

如果在软凸点的几何形状上存在一些小的差别，则在接触界面的后缘萌生裂纹，并由此向凸点内部扩展。如图 2.2-25c_1 和图 2.2-25c_2 所示。在图 2.2-25c_3 中，裂纹到达凸点的前沿表面，大而厚的磨损粒子从凸点转移到平坦表面。接触界面的黏着势必很强，足以产生裂纹形核和扩展的剪切力。

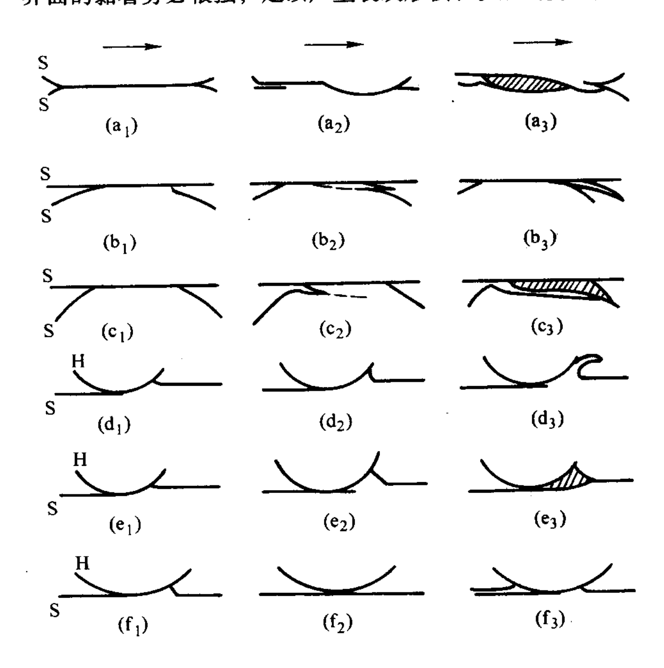


图 2.2-25 在塑性接触和滑动过程中可能出现的磨损类型

对于图 2.2-25a_3、b_3 和 c_3 所示的磨损模型，界面清洁的黏着是主要的，这些磨损模式称为黏着磨损。

另一方面，在图 2.2-25d_1、e_1 和 f_1 中，一硬球形凸点与一软平坦平面接触，软平坦平面易于发生塑性变形。在这样的接触情况下，软平坦平面在滑动过程中被硬的球形凸点刻划成沟槽，并通过微切割机制产生条状的长切片磨损粒子，如图 2.2-25d_1、d_2 和 d_3 所示。对这种磨损，需要片状粒子在球形硬凸面上易于流动，而在接触表面上产生黏着则是不需要的。硬凸点深穿平坦表面内部对形成微切割是必要的。

当凸点的凹痕并不很深而接触界面的摩擦相当高时，则不发生微切割，而在凸点的前端形成楔块，如图 2.2-25e_1、e_2 和 e_3 所示，裂纹在接触界面的底部产生，直至扩展到塑性变形区的前缘表面。楔块形成后，在楔块的断裂表面上产生滑动，直到它通过障碍物诸如不规则的显微组织或几何形状而由凸点前缘滑脱。

这个楔块形成的磨损模型有些类似于图 2.2-25c_3 的模式。在接触界面的黏着有助于楔块的形成，但并不是最必须的。接触界面的倾斜角度和凹痕的深度对楔块的起始形成是重要的。

在这样的方式下，凹痕的几何形状对图 2.2-25d_3 和 e_3 所示的磨损模型是非常重要的，由这种磨损模式所产生的磨损称为“磨料磨损”，在这种情况下接触界面的黏着起的作用很小。

当硬凸点的凹痕深度和摩擦因数均小时，表面塑性变形层被磨光，而并不发生材料转移或切割，如图 2.2-25f_1 和 f_2 所示。

图 2.2-25f_3 中，磨光的表面层在水平方向上延伸，由于塑性流变，薄片凸出物在表面的水平方向上长大。

在一些情况下，薄片凸出物经滑动后从表面分离，但在更多的情况下由于在同一处的反复滑动使得薄片凸出物长大变长。在高的均衡压力下在接触区可能发生大量的塑性流

变。图 2.2-25f$_3$ 所示的磨损模式称为“流变磨损”。

2 磨损失效的类型

磨损是机械设备的主要失效形式之一，它所造成的经济损失十分巨大。根据我国 20 世纪 80 年代不完全统计，在冶金矿山、农业机械、煤炭、电力和建筑材料五个工业部门，每年仅用于磨料磨损而需要补充的备件达 100 万吨钢材。约 40%的农业机具备件是由于磨料磨损造成的，约 30%的锅炉钢管因腐蚀磨损而失效。在摩擦学研究领域，国际上一般认为，大约 80%的损坏零件是由于各种形式的磨损引起的。

磨损现象非常复杂，影响的因素很多。根据统计，在以往 40 年的文献中共发表了 300 多个各种形式的磨损公式，这些公式都是许多作者根据不同的观点和不同条件的试验提出的。它们中间即使最完备的公式在实际应用中也有很大的局限性。至今人们提出的与磨损有关的变量有 600 余个，而最基本的也有 100 多个。这从一个方面反映了磨损现象的复杂性。

关于磨损现象，目前尚未形成统一而准确的名称与定义，在各种文献上出现的名称不下几十个。美国材料试验协会将磨损定义为：由于接触表面的相对运动而使固体表面逐渐产生材料损失而导致的固体表面损坏的现象。但实际中的磨损现象远非该定义所能概括。不同的学者提出了不同的分类方法。有人主张按相对运动的特点来划分，把磨损分为单相磨损和多相磨损两大类，前者指的是在固体表面上有单一的固相、液相或气相做相对运动，而后者指的是在固体表面上有两种以上的相对运动，根据不同的相和运动方式又可以归纳成许多种磨损形式。

也有人主张按磨屑形成的特点来划分，提出了八种形成类型，包括黏着和转移、切削、塑性变形、表面断裂、表面化学反应、疲劳、电化学和熔化等。

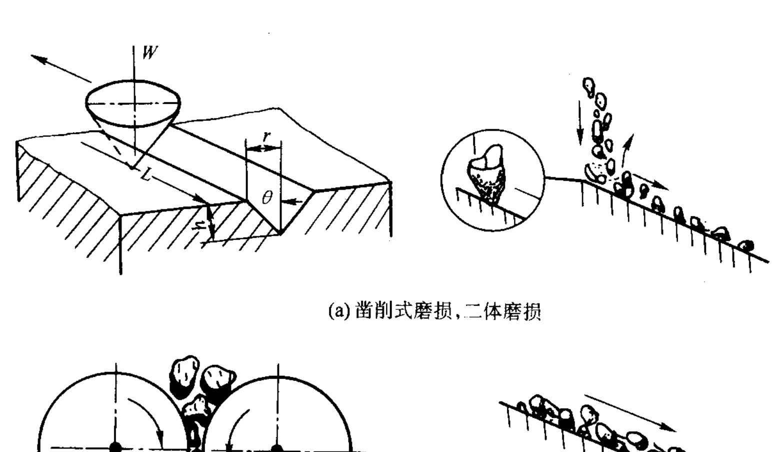
历史上比较著名的磨损分类有以下几种：彼德生(Peterson) 根据摩擦表面物质的损失机理，把磨损分为：①黏着和转移；②腐蚀；③切削；④塑性变形；⑤表面断裂；⑥表面反应；⑦撕裂；⑧疲劳；⑨熔化；⑩电化学。苏(Suh) 则把磨损分为：①滑动磨损；②微动磨损；③磨粒磨损；④侵蚀磨损；⑤疲劳磨损；⑥溶解磨损；⑦扩散磨损；⑧氧化磨损；⑨腐蚀磨损；⑩化学或热磨损。巴威尔（Burwell）按照不同的磨损机理把磨损分为：①黏着磨损；②磨粒磨损；③表面疲劳磨损；④化学磨损；⑤冲蚀磨损；⑥微动磨损。

结合历史上对磨损类型的分类方法和长期以来摩擦学发展和实际应用，本书中采用的磨损分类为：①磨料磨损；②黏着磨损；③疲劳磨损；④冲蚀磨损；⑤腐蚀磨损；⑥微动磨损。并将按照这一分类原则进行系统分析和展开。

2.1 磨料磨损

在上述各种类型的磨损定义中，磨料磨损的定义较为清晰和成熟。这是一种最为常见和重要的磨损形式，统计显示，磨料磨损在实际中发生的比例约占所有磨损形式的 50%。

所谓磨料磨损，就是在摩擦过程中，由于硬的颗粒或表面硬的突起物引起材料从其表面分离出来的现象。磨粒磨损的分类方法有几种。如按磨粒和表面的相互位置来分，可以分为：①二体磨料磨损（two body abrasion），见图 2.2-26a、c；②三体磨料磨损（three body abrasion），见图 2.2-26b。如按摩擦表面所受应力和冲击力的大小来分，则可以分为：①凿削式磨料磨损（gouging abrasion）；②高应力碾碎式磨料磨损（grinding abrasion）；③低应力擦伤式磨料磨损（scratching abrasion）。而在工业上对磨料磨损的常见分类方法见表 2.2-1。



(a) 凿削式磨损，二体磨损

(b) 碾碎式磨损，三体磨损

(c) 擦伤式磨损，二体磨损

图 2.2-26 磨料磨损的类型

磨料磨损形成磨屑的机理一般归纳为三个方面：微观切削、疲劳破坏和脆性剥落。当磨料或硬表面微凸体的棱角比较尖锐时，相对滑动时这些磨料会像刀具一样对金属表面产生微观切削作用，一次滑动即形成磨屑，如图 2.2-27a 所示。当磨料或硬表面微凸体的棱角比较圆滑，相对滑动时这些磨粒往往不能把金属表面材料一次切削掉，而是像犁田一样把表面犁成一条槽，把材料堆积在槽的两侧，见图 2.2-27b。堆积在槽两侧的材料，在载荷的反复作用下最终因疲劳断裂而形成磨屑。另外，磨料对表面反复挤压和冲击，在没有相对滑动的情况下，也会使表面因疲劳破坏而形成磨屑。微观切削和疲劳破坏主要是塑性材料的磨屑形成机理。对于脆性材料，磨屑则主要是由表面接触区材料的脆裂与剥落而形成的。对于实际零件的磨料磨损过程，往往是几种磨屑形成机理同时作用。



表 2.2-1 工业中常见的磨料磨损的一般分类方法和定义

磨料磨损类型	特征与破坏现象	破坏机理	实例
低应力磨料磨损	松散磨料自由地在表面上滑动，磨料与表面接触的最大压应力不超过磨料的压碎强度，磨料擦伤摩擦表面，可见细微切削痕迹	微观切削	犁铧、输料槽板、管道、电刷、料仓、漏斗、链条及在尘土中工作的工具
高应力磨料磨损	磨料在两个工作表面之间互相挤压和摩擦，磨料被不断破碎，磨料挤压摩擦面产生塑性变形、疲劳或脆裂	疲劳破坏，微观切削，脆裂与剥落	研磨机的磨杆、磨球、衬板；滚式破碎机的滚轮；滚动轴承、齿轮、凸轮
凿削型磨料磨损	粗糙磨料对材料发生碰撞，使磨损表面撕裂，产生大颗粒脱落	微观切削，疲劳破坏，脆裂与剥落	粉碎机的锤头，处理岩石的铲头
冲击磨料磨损	材料同含有固体颗粒的液体作相对运动，在表面造成的损耗	微观切削，疲劳破坏	泵中的壳体、叶轮和衬套



(a) 切削作用



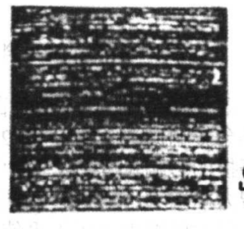
(b) 犁沟作用

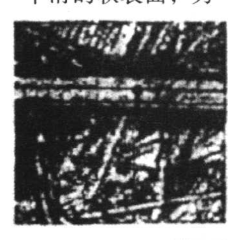
图 2.2-27 磨料磨损的两种模式

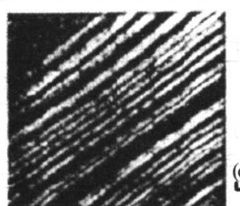
发生磨料磨损的判断往往依靠对微观摩擦面的观察，看是否有划痕，在这些划痕中往往还有微切削存在，一些脆性材料上还会出现蹦碎的颗粒。图 2.2-28 为典型的磨料磨损形貌图。

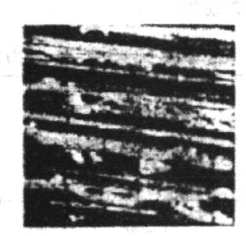
磨料磨损规律及影响因素如下。

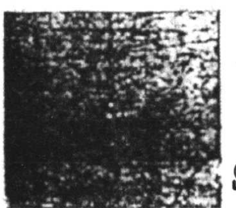
1）磨料磨损定律　对不同的磨屑形成机理，可以对磨料磨损过程建立不同的模型。最简单的模型是根据微观切削机理建立起来的。如图 2.2-29 所示，摩擦副的一个表面是平滑的软表面，另一个是粗糙的硬表面，其微凸体的顶部呈











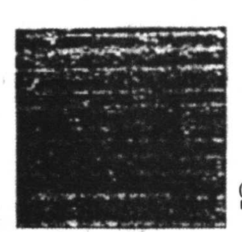


图 2.2-28 典型的磨料磨损形貌图

（LM：光学显微镜，SEM：扫描电子显微镜）

圆锥形，圆锥的半角为 θ，在载荷 W_i 的作用下，硬微凸体的峰顶穿入软表面材料的深度为 h。当相对滑动时，载荷只由前方半接触面积支承。可以写出力平衡关系：

$$W_i = \frac{1}{2}\pi r^2 \sigma_s = \frac{1}{2}\pi h^2 \tan^2\theta\sigma_s$$

滑过距离 δL 时，被切去的材料体积为：

$$\delta V = rh\delta L = \delta L h^2 \tan\theta$$

由以上两式，可以得到：

$$\frac{\delta V}{\delta L} = \frac{\delta L h^2 \tan\theta}{\delta L} = \frac{2W_i \cot\theta}{\pi\sigma_s}$$

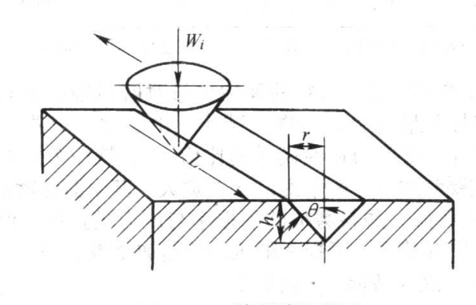


图 2.2-29 磨料磨损模型



假定载荷稳定，考虑接触面上微凸体发生上述磨料磨损的比例为 K_1，可得单位滑动距离的总磨损体积为：

$$Q=\frac{V}{L}=K_1\sum\frac{\delta V}{\delta L}=K_1\left(\frac{2\cot\theta}{\pi}\right)\frac{W}{\sigma_s}$$

引如硬度 H，可将上式改写成：

$$Q=\frac{V}{L}=K_A\frac{W}{H} \tag{2.2-28}$$

式（2.2-28）即为通常所说的磨料磨损的磨损定律表达式。磨损定律包括以下三个方面的含义：①磨料磨损的体积与滑动距离成正比；②磨料磨损体积与载荷成正比；③磨料磨损的体积与较软一种材料的屈服极限（或硬度）成反比。

2）影响磨料磨损的因素

① 相对硬度　图2.2-30所示为材料硬度 H_m 和磨料硬度 H_a 的比值 H_m/H_a 与磨损量之间的关系。磨损率按相对硬度可以分为三个区域：轻微磨损区、过渡磨损区和严重磨损区。当相对硬度 H_m/H_a 小于0.8时，磨损率很高，属于严重磨损区。当 H_m/H_a 大于0.8时，磨损率迅速下降。当 $H_m/H_a=1.3$ 时磨损率已很小。此时再提高相对硬度，磨损率的下降已不再明显。

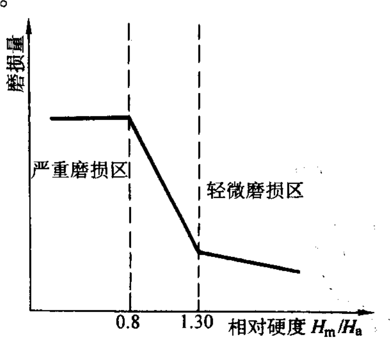


图 2.2-30　相对硬度对磨损的影响

② 材料硬度　材料硬度是影响磨料磨损的最重要因素之一。一般说来，材料的硬度愈高，其耐磨性就愈好。赫罗绍夫等人认为：纯金属和未经热处理的钢，其相对耐磨性与硬度成正比；经热处理的钢，其耐磨性随硬度增大而提高，但比未经热处理的钢要增加的慢一些；钢中的碳含量及碳化物生成的含量愈大，其相对耐磨性就愈高；通过塑性变形使钢材冷作硬化，不能提高其耐磨料磨损的能力。图2.2-31反映的就是上述观点。

表2.2-2列出了一些含有碳化物材料的相对耐磨性。

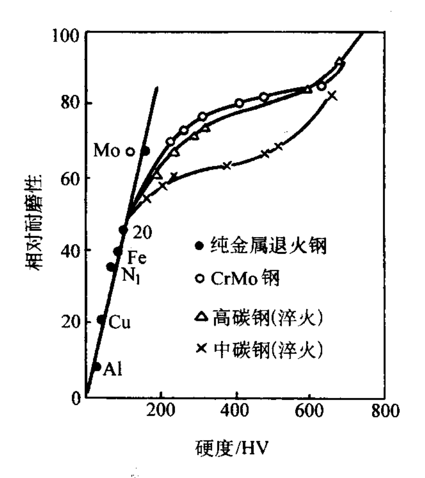


图 2.2-31　金属材料的相对耐磨性与硬度关系

③ 磨料特性　一般而言，磨料的数量、尺寸和尖锐程度都会影响磨料磨损。图2.2-32表示的是磨料的尺寸对磨料磨损的影响过程。从图中可以看出，磨料磨损随磨料尺寸的增大而增大，但这种影响存在一临界值，超过临界值后，磨料尺寸的增大几乎不再使磨料磨损增加。

表 2.2-2　含有碳化物的金属的相对耐磨性①

零件材料	HV/10⁷ Pa		相对耐磨性			
	碳化物	基体	180目碳化硅 2940HV	180目刚玉 1060HV	180目燧石 1050HV	40目燧石 1050HV
CCr 模具钢（2%C，14%Cr）	1 260	840	1.68	2.04	32.6	3.27
冷激白口铸铁	1 120	470	1.40	1.53	4.32	1.49
镍硬铸铁	850	400～570	1.38	1.52	5.95	1.40
4%C，27%Cr，4%Mo，1%V 铁基堆焊	1370	720	—	—	36.8	4.19
3%C，30%Cr，6%Mn 铁基堆焊	2 020	470	1.60	2.13	129	2.11
3.5C，33%Cr 铁基堆焊	1 280	350～620	—	—	11.8	1.70
40%WC，60%Co 钴基堆焊合金	2 160	950	—	—	27.6	3.84
2.5%C，13%W，33%Cr 钴基堆焊合金	2 090	690	1.22	1.71	26.9	2.14

① 基准试件材料为含0.37%C的NiCrMo钢，500HV。

④ 弹性模量　材料的弹性模量对磨料磨损也有显著影响。弹性模量减小，磨损也减小。由于硬度升高，磨损减小。因此，硬度与弹性模量的比值 H/E 是一个影响磨料磨损的重要参数。一般来说，H/E 愈大，其耐磨性就愈好。

⑤ 载荷　磨料磨损的磨损率与压力成正比，但当压力达到某临界值后，磨损率随压力的增加变得平缓，如图2.2-33所示。这与磨损机理的转变有关。

⑥ 表面粗糙度　对于软－硬表面组合的摩擦副，硬表面微凸体起磨料作用，影响磨损的主要参数是微凸体峰顶的尖锐程度，而不是它们的高度。峰顶愈尖锐，其磨损就愈大。

⑦ 材料微观组织　材料的微观组织与力学性能有密切关系，因而对材料的耐磨性也有很大影响。如图2.2-34所示为不同组织在不同硬度水平时的相对耐磨性。可以看出，耐磨性随硬度提高而提高，但在同样的硬度条件下，奥氏体、贝氏体组织优于珠光体和马氏体。



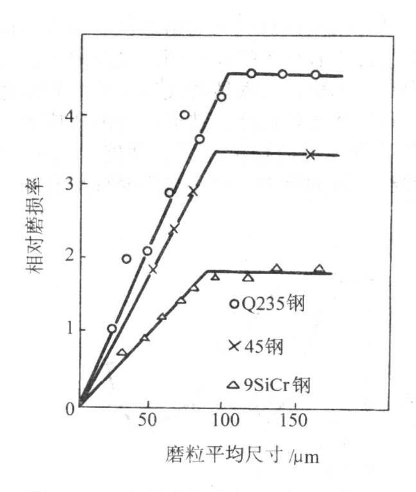


图 2.2-32　钢的磨损率与磨料尺寸的关系

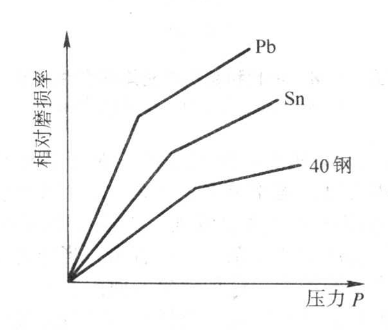


图 2.2-33　金属的磨损率与压力关系

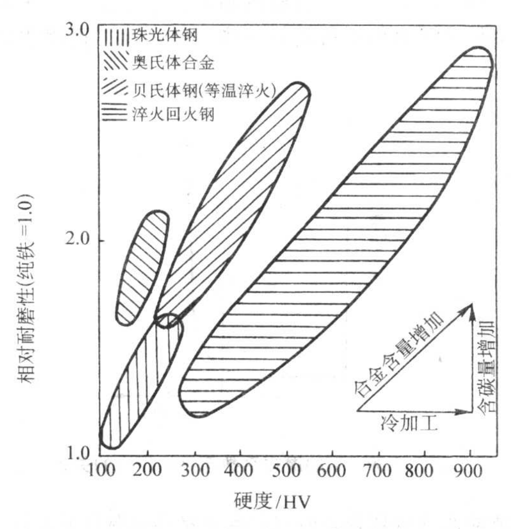


图 2.2-34　钢的不同组织在不同硬度条件下的相对耐磨性

2.2　黏着磨损

当摩擦表面相对运动时，表面层会发生塑性变形，表面的污染膜或氧化膜会发生破裂，导致新鲜金属表面裸露出来，由于分子力的作用使两个表面发生焊合，焊合点在摩擦力作用下发生剪切断裂，产生表面材料的转移而形成的磨损统称为黏着磨损。按照磨损严重程度不同，黏着磨损可以分为轻微磨损、涂抹、擦伤和胶合等四种形式。黏着磨损的一般过程为：当两金属表面相互接触时，较高的微凸体首先发生接触，由于真实接触面积很小，接触应力很大，使得微凸体产生塑性变形并出现黏着，摩擦副相对运动时，滑动使黏着点产生剪切破坏，并把材料从较软表面转移到较硬的表面，进一步滑动时，在摩擦作用下又使转移材料从硬表面脱落，形成磨屑。

所谓轻微磨损是指，当黏着点的强度比摩擦副两基体金属的强度都弱时，剪切发生于界面上，产生的磨损极小。涂抹是指，当黏着点强度大于摩擦副较软金属的强度时，剪切发生于较软金属的浅层内，使软金属材料转移到硬金属表面上，此时磨损稍大。擦伤是指，当黏着点的强度比两基体金属强度都大，剪切发生于较软金属的亚表层内，转移到硬金属表面上的黏着物会刮伤软金属表面，产生划痕并形成较大磨损。胶合是指，当黏着强度比两基体金属的强度大很多时，剪切发生于金属表面的较深处，表面将沿滑动方向呈现明显的撕脱，出现严重的磨损。图 2.2-35 为黏着磨损的微观示意图。

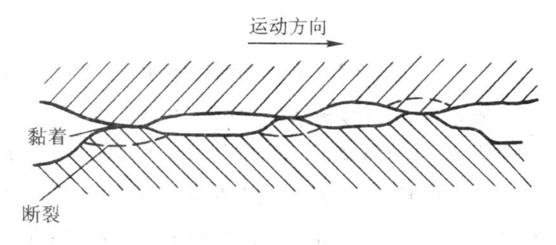


图 2.2-35　黏着磨损的微观示意

易于发生黏着磨损的零件包括：刀具、磨具、量具、齿轮、凸轮、滑动轴承、钢轨等，在航天设备中，由于工作环境中缺乏氧气，易于形成金属的直接干接触，发生黏着磨损的几率较高。

黏着磨损使表面的几何形状发生变化。从光学显微镜下拍摄的图片可以看到，表面变得十分粗糙并有划伤（图 2.2-36a），而且常出现材料转移（图 2.2-36b），扫描电子显微镜下呈现出鳞片状和圆峰状（图 2.2-36c），有时还可以看到蜂窝状断面（图 2.2-36d），表面层内发生了韧性断裂过程（图 2.2-36e）。

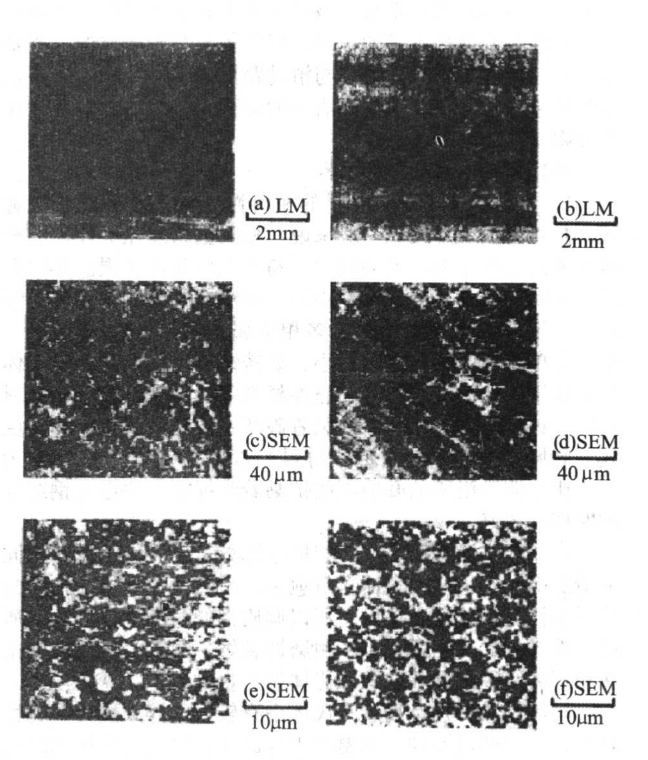


图 2.2-36　黏着磨损的典型形貌图
（LM：光学显微镜，SEM：扫描电子显微镜）



黏着磨损规律及其影响因素如下：

（1）黏着磨损定律

假定表面接触是由许多相似的微凸体接触所组成。如图2.2-37所示为两微凸体接触并相互滑动产生黏着磨屑的过程。若微凸体相互黏着的面积为一半径为 a 的圆（见图2.2-37b），则实际接触面积应为：$\delta A=\pi a^2=\delta W/\sigma_s$，其中：$\delta W$ 为一个微凸体所受的最大载荷，σ_s 为较软一种金属的抗压屈服极限。

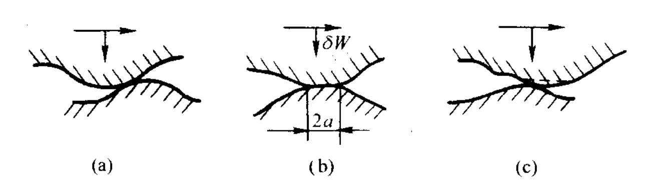


图 2.2-37 黏着磨损微观模型

如果微凸体滑动接触结果产生一磨屑，其体积为 δV，则此体积尺寸将与接触的尺寸成正比。假设其为半球形，$\delta V=\dfrac{2}{3}\pi a^3$，在滑动过程中，表面在每个微凸体上滑过的距离 δL 应与接触点尺寸成正比。则单位滑动距离的磨损体积为：

$$\frac{\delta V}{\delta L}=\frac{2}{3}\frac{\pi a^3}{2a}=\frac{1}{3}\pi a^2=\frac{1}{3}\delta A=\frac{1}{3}\frac{\delta W}{\sigma_s}$$

考虑全部相接触的微凸体中只有 K_1 部分产生磨屑，即取概率常数为 K_1，则单位滑动距离的总磨损体积 Q（磨损率）为：

$$Q=\frac{V}{L}=\sum\frac{\delta V}{\delta L}=\frac{1}{3}K_1\sum\delta A=\frac{1}{3}K_1A=\frac{1}{3}K_1\frac{W}{\sigma_s}$$

将 σ_s 换算成硬度 H 表示，则上式可以写成通式：

$$Q=\frac{V}{L}=K\frac{W}{H} \qquad (2.2\text{-}29)$$

式中，K 为黏着磨损系数。该式是关于黏着磨损的定性表达式，不能用其进行定量的计算，但它表明黏着磨损的三条基本定律：①黏着磨损的体积与滑动距离成正比；②黏着磨损体积与载荷成正比；③黏着磨损的体积与较软一种材料的屈服极限（或硬度）成反比。

（2）影响黏着磨损的因素

1）材料特性　配对材料的相溶性愈大，黏着倾向就愈大，黏着磨损就愈大。一般来说，相同金属或互溶性强的材料组成的摩擦副的黏着倾向大，易于发生黏着磨损。异性金属、金属与非金属或互溶性小的材料组成的摩擦副的黏着倾向小，不易发生黏着磨损。多相金属由于金相结构的多元化，比单相金属的黏着倾向小，如铸铁、碳钢比单相奥氏体和不锈钢的抗黏着能力强。脆性材料的抗黏着性能比塑性材料好，这是因为脆性材料的黏着破坏主要是剥落，破坏深度浅，磨屑多呈粉状，而塑性材料黏着破坏多以塑性流动为主。比如铸铁组成的摩擦副的抗黏着磨损能力比退火钢组成的摩擦副要好。

2）金属显微组织　铁素体组织较软，在其他条件相同的情况下，钢中的铁素体含量愈多，耐磨性愈差。片状珠光体耐磨性比粒状珠光体好，所以调质钢的耐磨性不如未调质的。珠光体的片间距愈小，耐磨性愈好。图2.2-38反映的是在相同硬度下片状和粒状珠光体磨损量的差别。

马氏体，特别是高碳马氏体中有较大的淬火应力，脆性较大，对耐磨性不利。低温回火马氏体比淬火马氏体的耐磨性好。

贝氏体组织中内应力小，组织均匀，缺陷比马氏体少，热稳定性较高，因而具有优异的耐磨性。多数人认为残留奥氏体在摩擦过程中有加工硬化作用，表面硬度的提高可使耐磨性明显提高。不稳定的残留奥氏体在外力和摩擦热作用下可能转化成马氏体或贝氏体，造成一定的压应力，再有残留奥氏体有助于改善表面接触状态，并能提高材料的断裂韧度，增加裂纹扩展的阻力，这些对耐磨性均有利。

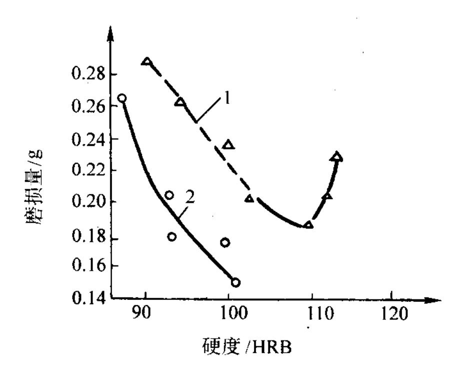


图 2.2-38 片状和粒状珠光体耐磨性比较
1—粒状珠光体；2—片状珠光体

3）载荷及滑动速度　研究表明，对于各种材料，都存在一个临界压力值。当摩擦副的表面压力达到此临界值时，黏着磨损会急剧增大，直至咬死。如图2.2-39所示为钢的磨损系数与平均压力的关系。可以看出，当压力超过屈服极限时，磨损率急剧增大。这种现象的原因在于，当平均压力小于屈服极限时，只有少数微凸体互相接触并发生黏着塑性变形，此时随载荷的增大，实际接触面积增大，而压强并不增大，当平均压力大于屈服极限时，整个面积发生塑性变形，实际接触面积不再随载荷增大而增大，而磨损急剧增大。

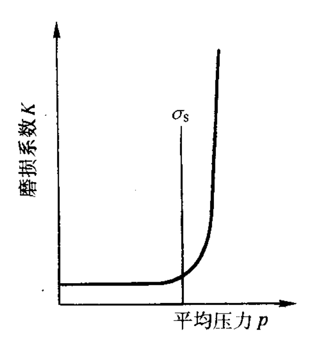


图 2.2-39 钢的磨损系数与平均压力的关系

滑动速度对黏着磨损的影响主要通过温升来进行，当滑动速度较低时，轻微的温升有助于氧化膜的形成与保持，磨损率也就低。当达到一定临界速度之后，轻微磨损就会转化成严重磨损，磨损率突然上升。

4）表面温度　摩擦过程产生的热量，使表面温度升高，并在接触表层内沿深度方向产生很大的温度梯度。温度的升高会影响摩擦副材料性质、表面膜性质和润滑剂性质，温度梯度使接触表层产生热应力，这些都会影响黏着磨损。

金属表面的硬度随温度升高而下降，因此温度愈高黏着磨损愈大。温度梯度产生的热应力使得金属表层更易于出现塑性变形，因而温度梯度愈大，磨损也愈大。此外，温升还会降低润滑油黏度，甚至使润滑油变质，导致润滑膜失效，产生严重的黏着磨损。图2.2-40表明随温度升高而导致润滑膜失效，从而使黏着磨损迅速加剧的过程。影响摩擦表面温升的主要因素是速度和压力，其中速度的影响更大。



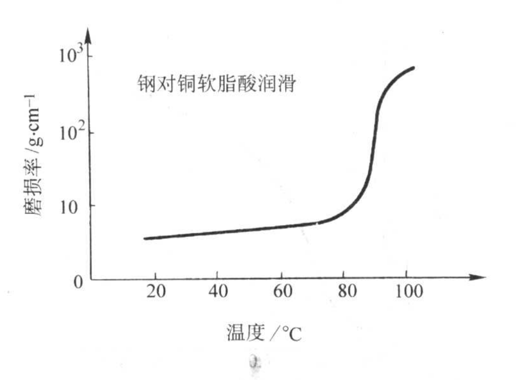


图 2.2-40 温度对磨损的影响

5）环境气氛和表面膜 环境气氛主要通过影响摩擦化学反应来影响黏着磨损。如在环境气氛中有无氧气存在及其分压力大小，对黏着磨损都有很大影响，在空气中和真空中同种材料的摩擦因数，可能相差数倍之多，黏着磨损也相差很大。

各种表面膜都具有一定的抗黏着磨损作用，润滑油中加入的油性添加剂、耐磨添加剂生成的吸附膜、极压添加剂生成的化学反应膜，以及其他方法生成的硫化物、磷化物、氧化物等表面膜，都能显著提高耐黏着磨损能力。

6）润滑剂 润滑是减少磨损的重要方式之一。边界膜的强度与润滑剂类型密切相关。当润滑剂是纯矿物油时，在摩擦副表面上形成的是吸附膜。吸附膜强度较低，它在一定的温度下会解吸。润滑油含有油性和极压抗磨添加剂时，在高温高压条件下生成化学反应膜，化学反应膜强度高，在很高的温度和压力下才会破裂，因此具有很好的抗黏着磨损效果。

2.3 疲劳磨损

疲劳磨损是由于循环应力作用下使材料表面部分发生疲劳而导致表面材料脱落的现象。与黏着磨损和磨料磨损不同，疲劳磨损一般是不可避免的，即使在良好的润滑条件下，疲劳磨损也会发生。

疲劳磨损有两种基本形式：宏观疲劳磨损和微观疲劳磨损。前者发生于滚动接触或滚滑接触的表面，比如齿轮、凸轮、滚动轴承等高副接触零件；后者指发生于滑动接触时的磨损，各种低副滑动配合都有可能发生这种形式的磨损。

疲劳磨损发生的过程类似于整体疲劳断裂发生的过程，同样包含裂纹的萌生、扩展及最后断裂。因此在早期对磨损形式进行分类时，往往没有把接触疲劳划入磨损的范畴。但就其本质来说，它完全符合磨损的一般规律，即发生接触、摩擦、造成表面累计损伤并产生磨屑。

疲劳裂纹的萌生受许多因素的制约。一般来说，对于润滑良好，材质均匀无损伤的纯滚动接触表面，裂纹多发生于次表面层最大剪应力处，裂纹的扩展比较缓慢，其损伤的断面比较有光泽。对于有滑动的情形，由于滑动摩擦力的作用，裂纹萌生的位置将移近表面。在润滑不良、表面有伤痕的情况下，裂纹将起源于表面，然后沿与滚动方向成20°～30°的方向向表面层下扩展，最后产生材料点状脱落，形成凹坑（见图 2.2-41）。

疲劳磨损的微观照片如图 2.2-42 所示。疲劳磨损的表面存在麻点和孔穴（图 2.2-42a、b），扫描电镜下可以看出裂纹呈间断式生长（图 2.2-42c），还有垂直于运动方向的横向波纹（图 2.2-42d），也说明有疲劳磨损发生。当有很多裂纹同时扩展时，还有可能产生磨屑（图 2.2-42e、f）。

对于疲劳磨损的磨屑产生过程，Suh 提出了一种“剥层磨损理论”：①表面下产生位错；②位错积累；③形成空穴；④空穴汇合引起平行于表面的裂纹；⑤当裂纹达到某一临界

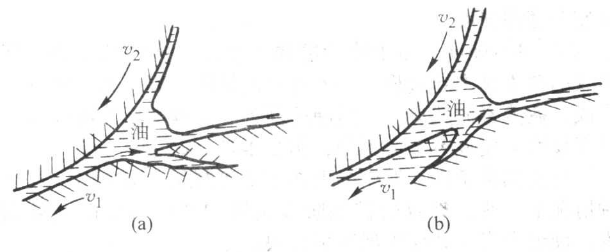


图 2.2-41 疲劳裂纹的产生与扩展

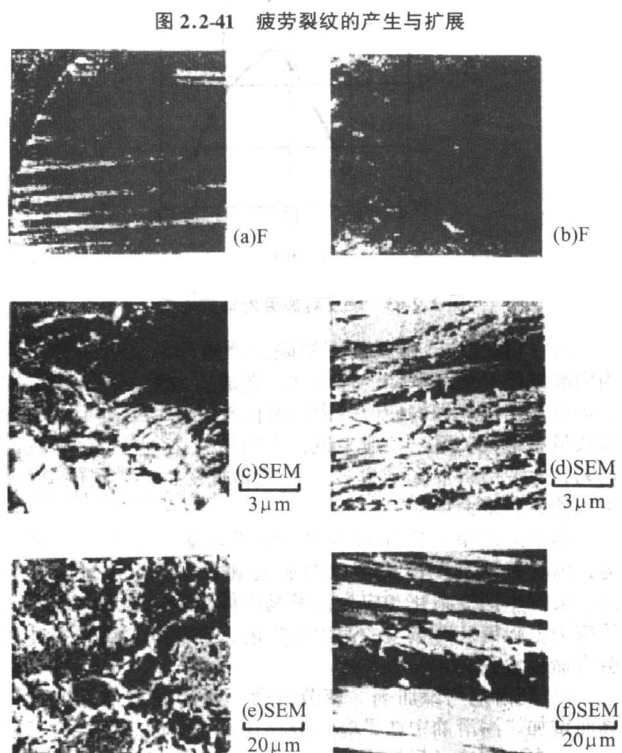


图 2.2-42 典型的疲劳磨损形貌
（F：照相机，SEM：扫描电子显微镜）

长度时，就产生片状磨屑。

疲劳磨损基本规律及其影响因素归纳如下。

（1）疲劳磨损定律

对宏观疲劳磨损来说，磨损量或磨损率不是一个很有用的参数，而有实际意义的是表面出现凹坑之前的应力循环次数，或以总转数来表示的有效寿命。试验表明，表面接触应力 σ_{rN} 和疲劳寿命 N 之间符合关系式 $\sigma_{rN}^{m}N=C$，其中 m 为与材料和应力状态有关的常数，C 为常数。

微观疲劳磨损是指滑动接触表面，由于表面微凸体相互接触使材料发生的疲劳磨损。应用黏着磨损计算式（2.2-29）同样的方法可以得出微观疲劳磨损的磨损率公式：

$$Q=\frac{V}{L}=K_F\frac{W}{H} \tag{2.2-30}$$

式中，K_F 为材料发生疲劳破坏的应力循环次数的倒数。

（2）影响疲劳磨损的因素

1）载荷和摩擦 载荷决定着接触应力的大小，因此它是影响疲劳磨损的最重要因素，载荷愈大，疲劳寿命就愈短。

接触区的摩擦对疲劳磨损也有显著影响，一般来说，随着摩擦力的增加，疲劳寿命迅速下降。

2）表面粗糙度 由于实际加工的表面粗糙度，会使理想光滑表面上的赫兹接触应力分布发生“应力调幅”现象，即使一个半椭圆分布的应力场变成了很多分散的微观应力场，每个接触微凸体上出现一个应力峰，从而引发很多微观点蚀，构成宏观点蚀裂纹的起源，提高表面粗糙度有利于提

高疲劳磨损强度。

3）材料硬度　由于疲劳磨损属于应力疲劳的范畴，其裂纹的萌生是主导过程，因此材料的硬度愈高，裂纹愈难以形成，疲劳寿命就愈长。但硬度高到一定程度后，继续提高硬度反而会使疲劳寿命下降，图2.2-43反映了这一点。

在油润滑条件下发生的擦伤主要机制是应变疲劳，在这种情况下，疲劳裂纹的扩展阶段是影响疲劳寿命的主要因素，硬度愈高，裂纹扩展速率愈快。

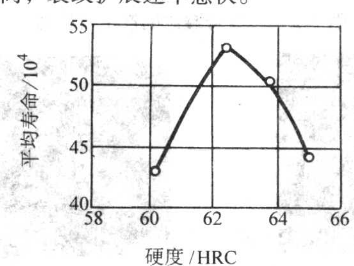


图2.2-43　硬度对疲劳寿命的影响

4）材料性质　材料内部缺陷会严重降低疲劳寿命，因为内部缺陷会破坏基体的连续性，造成应力集中，加速裂纹的形成与扩展。钢的疲劳寿命与其内部夹杂物的类型、形态和数量有很大关系，一般来说，夹杂物尺寸愈大、分布愈不均匀，对疲劳寿命降低愈多。适当增加表面硬化层的厚度，可以使疲劳寿命增加。

钢中的残留奥氏体对接触疲劳性能影响很大。一般认为，增加残留奥氏体量可以增加接触面积，使接触应力下降，会发生形变强化和应变诱发马氏体相变，提高表面残余压应力，阻碍疲劳裂纹的萌生与扩展，因此其含量愈多，疲劳寿命也愈长。

5）润滑剂与添加剂　疲劳寿命一般随润滑油黏度的提高而增加。润滑油中如果有水分存在，将降低疲劳寿命，因为水的存在加速了裂纹的扩展。

在润滑油中加入适当的添加剂是改善润滑效果的重要方式。但润滑剂及其添加剂的类型对疲劳寿命有重要影响。一般来说，多数极压抗磨添加剂会降低疲劳寿命。

润滑油膜厚比对疲劳寿命有很大的影响，膜厚比愈大，疲劳寿命也愈长，图2.2-44反映了这一点。

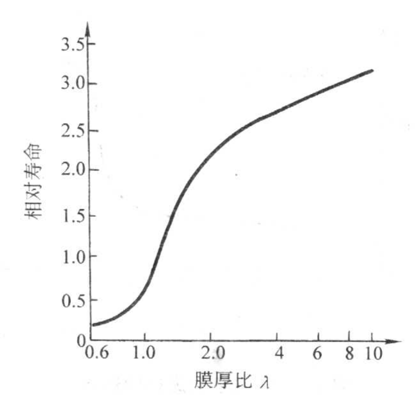


图2.2-44　膜厚比对疲劳磨损的影响

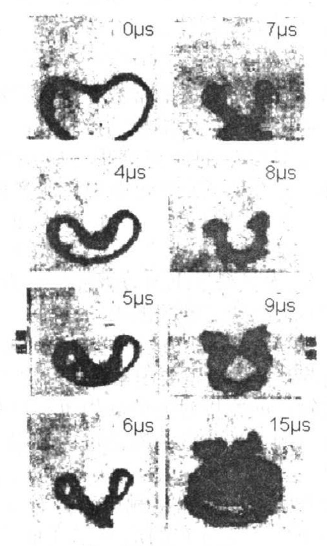
2.4　冲蚀磨损

冲蚀磨损是指流体或固体颗粒以一定的速度和角度对材料表面进行冲击所造成的磨损。冲蚀磨损可以分为三种基本类型：固体颗粒的冲蚀磨损、液滴冲蚀磨损和汽蚀磨损。广义上说，大自然的风雨对建筑物造成的破坏以及地形地貌随时间的演变，这些现象在工程上表现为冲蚀，在自然界则表现为水土流失。常发生冲蚀磨损的场合包括：管道中物料对管道的冲蚀、飞机螺旋桨被空气中的灰尘冲蚀、雨水对飞机导弹外表面的冲蚀、火箭发动机尾部喷嘴受燃气的冲蚀、各种流体对泵体的冲蚀、气轮机叶片受水滴的冲蚀、水轮机叶片受到的汽蚀，等等。

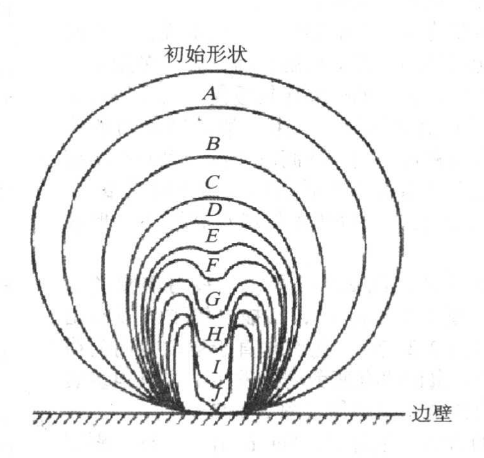
固体颗粒的冲蚀磨损机理与靶材特性和固体颗粒的冲击角有关。对于塑性材料，当冲击角比较小时，磨损主要以切削为主，此时固体颗粒像微型刀具，把材料从表面切除。当冲击角较大时，磨损以变形机理为主，此时颗粒反复冲击使靶材产生加工硬化，不断作用产生疲劳裂纹并扩展脱落形成磨损。对于脆性材料，磨损以断裂机理为主，在颗粒冲击作用下，在有缺陷的地方产生裂纹并扩展成碎片脱落。

液滴冲蚀磨损主要以疲劳机理为主，当液滴以高速喷射到固体表面时，表面将承受很大压力，因而在表层内产生裂纹，经过反复冲击作用使材料发生疲劳从而产生材料脱落。

汽蚀磨损产生的原因是由于液体流经固体表面时局部压力低于蒸发压力形成气泡，气泡流入高压区时，压力超过气泡压力产生炸裂，瞬间产生很大的冲击力和高温作用在固体表面上，如此反复作用形成材料的表面疲劳脱落。如图2.2-45所示为汽蚀磨损过程。



(a) 蝶形气泡水中破裂过程



(b) 与边壁直接接触的气泡溃灭过程形状变化

图2.2-45　汽蚀磨损过程

影响冲蚀磨损的因素介绍如下。

1）固体颗粒特性　固体颗粒硬度对冲蚀磨损有重要影响（如图 2.2-46）。颗粒硬度愈高、密度愈大、形状愈尖锐，冲蚀磨损量愈大。流体中含有的固体颗粒浓度愈高，冲击磨损量愈大。固体颗粒尺寸对冲蚀磨损也有明显的影响，但颗粒浓度增加到一定程度后，冲蚀磨损几乎不再增加（如图 2.2-47 所示）。

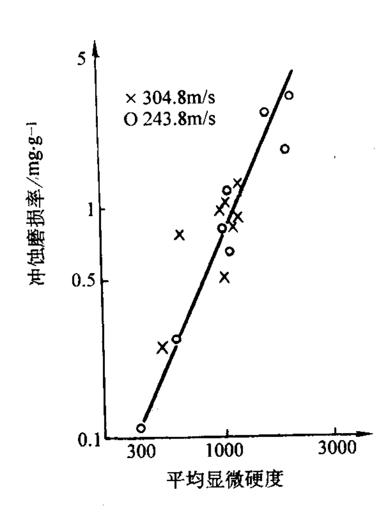


图 2.2-46　颗粒硬度对冲蚀磨损的影响

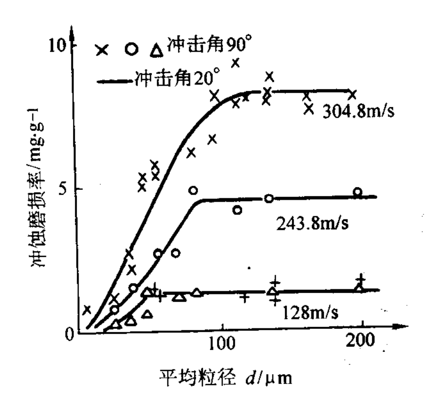


图 2.2-47　颗粒尺寸对 11%铬钢冲蚀磨损影响

2）冲击角　冲击角对冲蚀磨损的影响与靶材性质有关。塑性材料的靶材最大冲蚀磨损发生在冲击角为 20°～30°范围内，当靶材为脆性材料时，最大冲击磨损则发生于冲击角为 90°时，如图 2.2-48 所示。

3）液滴特性　影响液滴冲蚀的主要因素包括：冲击速度、冲击角、液滴尺寸、靶材特性、液体特性等。一般说来，液滴冲击速度愈高冲蚀磨损愈大；冲击角度愈小液滴冲蚀磨损量也愈小；液滴的尺寸愈小，冲蚀磨损也愈小。靶材性质对液滴冲蚀磨损影响很大，但起主要作用的是材料的韧性而不是硬度。

4）汽蚀磨损的影响因素　影响汽蚀磨损的因素有零件外形、气体含量、流体运动速度、压力、温度、腐蚀性以及被冲蚀材料性能。

零件外形设计成流线型可避免局部区域出现涡流，有效减少汽蚀磨损；被流体包容的零件要尽量避免振动以减小汽蚀。流速是诱发气泡生成和构成流场中固体表面高压区的因素，在多数情况下，汽蚀磨损率与速度的 5～6 次方成正比。压力和温度对汽蚀的影响如图 2.2-49 和图 2.2-50 所示。

材料的韧性与强度愈高，抗汽蚀磨损的能力就愈强。表 2.2-3 列出了常用材料的抗汽蚀能力。

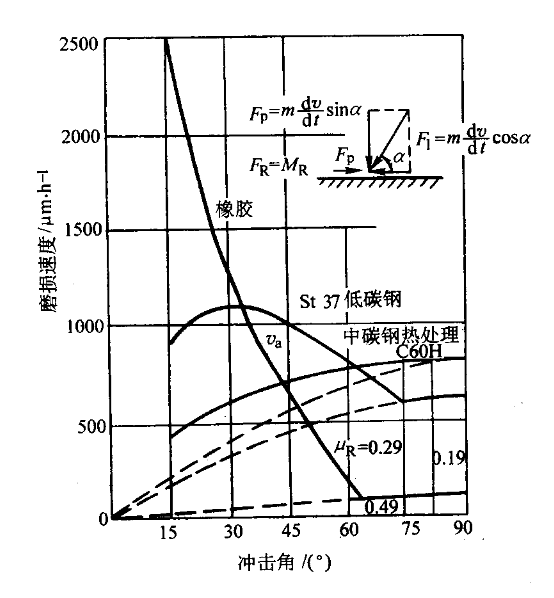


图 2.2-48　几种靶材的冲蚀磨损与冲击角关系

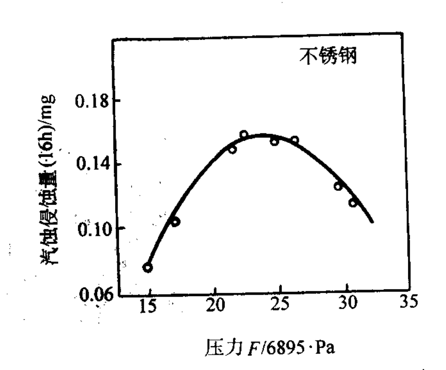


图 2.2-49　压力对汽蚀率的影响

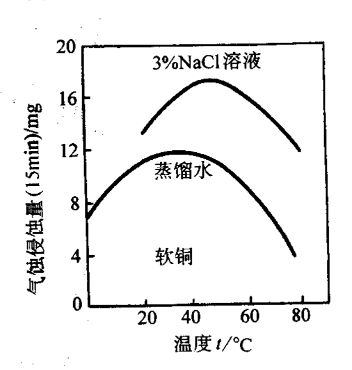


图 2.2-50　温度对汽蚀率的影响

表 2.2-3　常用材料的抗汽蚀能力

合金牌号	显微硬度 HV0.2	显微组织	振动汽蚀侵蚀潜伏期/min
ZG25	322.0	珠光体＋铁素体片状石墨	32
41CrMoS4	178.0	热处理细晶粒	38

续表 2.2-3

合金牌号	显微硬度 HV0.2	显微组织	振动汽蚀侵蚀潜伏期/min
GXCrNiMo18.10	180.0	奥氏体 + δ – 铁素体	210
X5CrNiCuNb17.4	310.0	热处理，细晶粒	
GCuAl9NiFe	182.0	细晶粒，4 相	70
GXCrNiMoCu256	268.0	奥氏体 + δ – 铁素体	200
Mn 钢 × 120Mn12	228.0	奥氏体细晶粒	
（同上）（热处理）	235.0	奥氏体粗晶粒	330
X155CrVMo 121 热处理	810.0	马氏体 + 碳化物两相	102
Hastelloy 合金 B-2	216.6	有孪晶的均匀基体	220
Hastelooy 合金 C-4	230.4	有孪晶的均匀基体	282
Haynes 合金 25	259.5	有孪晶的均匀基体	966
Haynes 合金 6B（Stellite6B）	436.7	均匀基体、有 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 碳化物	1 554
同上（热处理）	416.0	均匀基体、有 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 碳化物	1 560

2.5 腐蚀磨损

腐蚀磨损是在摩擦作用促进下，摩擦副的一方或双方与中间介质或环境介质中的某些成分发生化学或电化学反应形成反应膜，反应膜不断地被磨掉，又不断地生成所构成的磨损称为腐蚀磨损。腐蚀磨损进一步可以分为氧化磨损和与特殊介质腐蚀磨损两种基本类型。

纯净的金属暴露在空气中，表面会很快与空气中的氧反应生成氧化膜，这层氧化膜避免了金属之间的相互接触，起保护作用。这种氧化作用一直持续到当氧化膜厚度达到一临界值为止。随后，这层氧化膜因摩擦过程中的机械作用或由于氧化膜与基体金属的热膨胀系数不同，而从表面上剥落下来，形成磨屑。剥落后的金属表面又会再次与氧发生反应生成新的氧化膜，这样周而复始，形成磨损。腐蚀磨损的机理与氧化磨损相似，但腐蚀磨损的磨损率比氧化磨损大。

腐蚀磨损的典型形貌如图 2.2-51 所示。对于铁质材料，常常用肉眼可以辨认，如用光学显微镜，则可以清楚地看到红棕色或黑色的覆盖层（图 2.2-51a、b），这种覆盖层由 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 构成。结合强度高的反应层对材料有时能起到保护作用（图 2.2-51c、d）。表面上出现的松散颗粒起着磨料作用（图 2.2-51e、f），使磨损量增加。

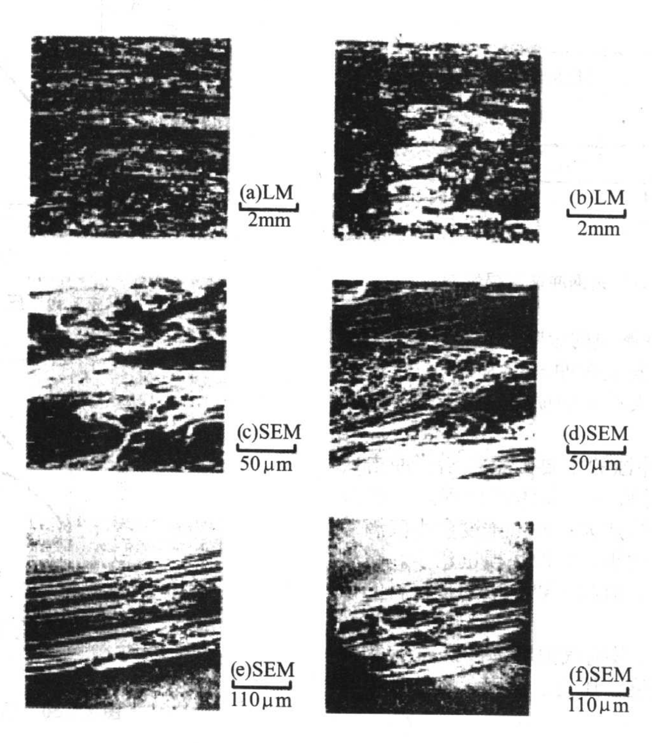


图 2.2-51 典型的腐蚀磨损微观形貌
（LM：光学显微镜，SEM：扫描电子显微镜）

1）影响氧化磨损的主要因素　影响氧化磨损的主要因素有氧化膜与基体金属的连接强度、氧化速度、氧化膜的硬度与基体金属硬度的比值、表面润滑状态、滑动速度、载荷和周围介质的含氧量等。

脆性氧化膜与基体金属结合强度弱，氧化膜极易被磨掉，因而氧化磨损率较大。韧性高的氧化膜与基体金属结合



强度高，氧化膜不易被磨掉，磨损率较低。

当氧化膜的生成速度高于磨损率时，它们的磨损量小。当氧化膜的生成速度小于磨损率时，磨损率较大。

当氧化膜硬度比基体金属硬度高得多时（如 Al_2O_3），则由于载荷作用时两者变形不同，氧化膜容易破裂而脱落，此时磨损率较大。当氧化膜硬度与基体硬度相近时（如 CuO），则由于载荷作用时两者能同步变形，氧化膜不易脱落，因而磨损小。当氧化膜和基体的硬度都很高时（如 Cr_3O_3），即使硬度值相差较大，但因载荷作用时变形小，氧化膜也不易脱落，耐磨性好。

润滑可以减小摩擦，并使摩擦表面与周围空气隔绝，因而减少氧化磨损。滑动速度对氧化磨损的影响较为复杂。当速度比较低时，氧化磨损量随滑动速度的升高而增加。当滑动速度较高时，氧化磨损量反而略微下降。而当滑动速度更高时，氧化磨损转化为黏着磨损，磨损量剧增。

载荷愈大，氧化磨损愈大。周围介质的含氧量愈高，氧化磨损愈大。

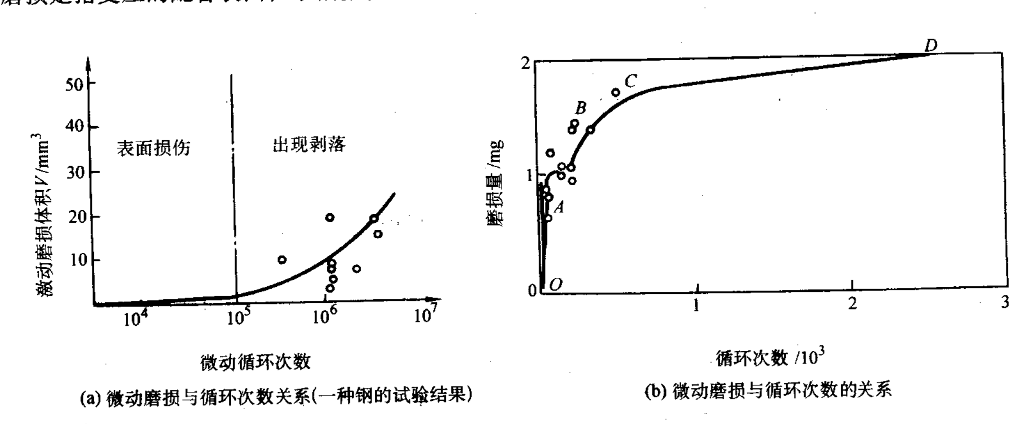
2）影响其他腐蚀磨损的主要因素　影响腐蚀磨损的主要因素有介质的腐蚀性、温度、材料性质和润滑剂等。一般来说，介质的腐蚀性愈强、温度愈高，材料愈易与介质起反应，则腐蚀磨损就愈大。润滑剂中的许多添加剂，通常对金属有腐蚀作用，因而加大了腐蚀磨损。

2.6　微动磨损

微动磨损是指受压的配合表面在小幅振动下发生的磨损现象。由于多数机器在工作过程中都会产生振动，因此微动磨损也是一种十分常见的磨损形式。微动磨损发生的工况包括：各种连接件，像各种螺栓、铆钉、销连接和搭接；各种紧固机构和夹持机构，像内燃机车柴油机连杆与连杆紧配合、齿形结合面上产生微动疲劳裂纹、电缆在其夹持器边缘产生的微动磨损；各种榫槽配合、花键配合，各种过盈配合、间隙配合，各种电接触部件等。

微动磨损是一种典型的复合式磨损，它由黏着磨损、腐蚀磨损、磨粒磨损和疲劳磨损等几种形式的磨损组成。微动磨损可以分为微动腐蚀磨损和微动疲劳磨损。在磨损过程中，表面之间的化学反应起主要作用的微动磨损称为微动腐蚀磨损。直接与微动磨损相联系的疲劳磨损称为微动疲劳磨损。

微动磨损发生的机理是：在载荷作用下，相互配合表面的接触微凸体产生塑性变形并发生黏着，当配合表面受外界小幅振动时，黏着点将发生剪切破坏，随后剪切面被逐渐氧化并发生氧化磨损，形成磨屑。由于表面紧密配合，磨屑不易排除，在结合面上起磨料作用，因而形成磨料磨损。裸露的金属接着又发生黏着、氧化、磨料磨损等，如此反复循环。微动磨损过程可以分为三个阶段：第一阶段是微凸体的黏着和转移，第二阶段是氧化磨损，第三阶段是磨料和疲劳磨损。图 2.2-52b 反映了这一过程。在 *OA* 段，材料表面发生黏着，*AB* 段伴随发生磨料磨损，*CD* 段进入稳定磨损过程，当稳定磨损积累到一定程度，出现疲劳剥落，如图 2.2-52a 所示。



(a) 微动磨损与循环次数关系(一种钢的试验结果)　(b) 微动磨损与循环次数的关系

图 2.2-52　微动磨损发生的过程

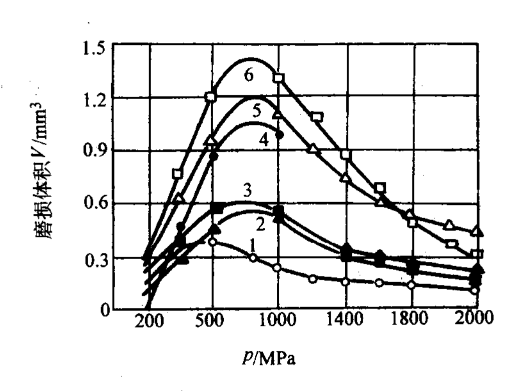
影响微动磨损的因素：

1）载荷的影响　载荷或结合面上的正压力对微动磨损有重要的影响。在同样的振幅和频率下，磨损量与正压力成抛物线关系，如图 2.2-53 所示。初始阶段微动磨损随压力增加而上升，随后因表面氧化膜的生成而下降，即存在使微动磨损率最大的载荷。

2）振幅、频率与循环次数的影响　微动磨损量随振幅的增加而增加，随循环次数的增加磨损量增加，振动频率的增加使微动磨损量减小，到达一定程度后趋于稳定。如图 2.2-54 所示。

3）材料特性　由于微动磨损是由黏着、化学、磨料、疲劳磨损等形式构成，所以影响上述几种形式磨损的因素都会影响到微动磨损。材料的硬度愈高，抗微动磨损能力愈强；脆性材料比塑性材料抗黏着磨损能力强；同一种金属或晶格类型、点阵常数、电化学性能、化学成分相近的金属或合金组成的摩擦副易发生黏着，也易造成微动磨损。

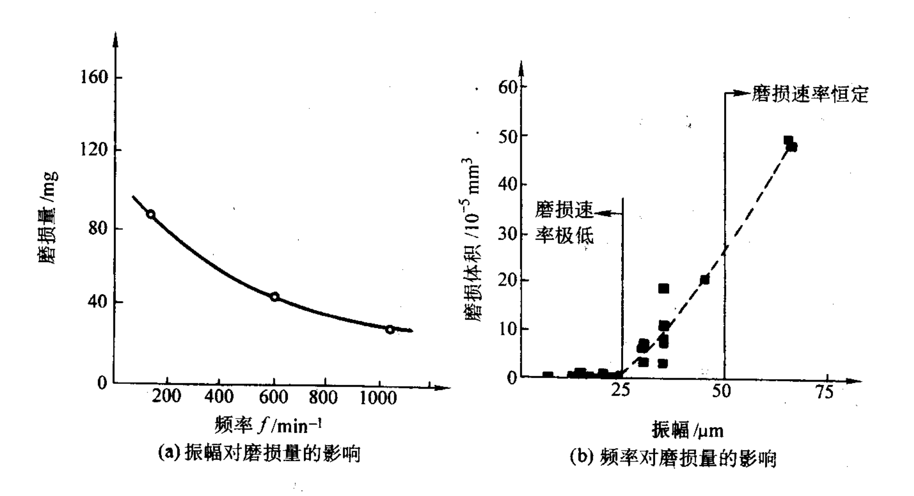
4）环境因素　介质的腐蚀性对微动磨损影响很大，氧



各种材料的微动磨损
（振幅0.05mm，频率25Hz，循环次数250×10³）

图 2.2-53　正压力对微动磨损的影响

1—淬火 45 钢；2—12Cr18Ni9Ti；3—青铜；4—铝合金；5—工业纯铁；6—正火 45 钢



(a) 振幅对磨损量的影响 (b) 频率对磨损量的影响

图 2.2-54 振幅和频率对微动磨损的影响

气介质中的微动磨损比空气中大，空气中的微动磨损比真空、氮气、氢气以及氦气中大。

随温度的升高微动磨损量下降，对低碳钢只有达到530℃以上才会出现磨损量的突然上升。

湿度对微动磨损的影响比较复杂，而且对不同的材料影响不同。对铁的磨屑观察发现，在其他试验条件相同时，干空气中产生的磨屑能保留在接触中心，而在10%相对湿度下，微动导致磨屑从界面分散，促进金属直接接触，所以这时会出现磨损迅速上升。但不同的钢材的磨损行为差别很大，如9310齿轮钢对湿度的影响最敏感，在湿空气中的磨损量大约是干空气中的5倍，而几种轴承钢的表现与此相反，在湿空气中的磨损量均比干空气中的小。

5）润滑　润滑可以减小微动磨损，使结合面浸在润滑油中效果最好，因为润滑可以使表面与空气中的氧分隔开。

3　磨损失效的防治

实际上，前述各种磨损形式很少单独出现，相反，它们可能同时起作用或交替发生作用。图2.2-55反映了由于黏着作用、摩擦氧化、磨料磨损和表面疲劳等不同作用机理形成松脱磨屑的顺序过程。一般说来，只有磨料磨损和表面疲劳才能直接产生磨屑。黏着磨损通常只能使摩擦副之间发生材料转移，这些转移的颗粒在表面疲劳磨损或磨料磨损作用下才能脱落下来。这些脱落下来的颗粒本身也能起磨料磨损的作用。由黏着磨损引起材料转移的颗粒，在受到磨料磨损或表面疲劳作用成为磨屑从摩擦负荷表面上脱落下之前，往往由于摩擦作用先发生氧化。如果此时形成一些硬度很高的氧化物颗粒，如氧化铝、氧化镁或氧化锡等，则会进一步增加磨损。因此，在实际的摩擦副磨损过程中，磨损通常不是以单一形式出现，而是以一、二种为主的多种磨损形式同时出现。例如齿轮传动就同时存在疲劳磨损、黏着磨损和磨料磨损。滚动轴承也是疲劳磨损和磨料磨损同时存在。此外，正如Kragheskii 50多年前指出的：抗磨损能力在很大程度上取决于使用的条件。这些都使得实际机械零件的磨损过程非常复杂，给实际零件的磨损控制和磨损预测带来巨大的困难。因此，Blau总结过去50年有关金属磨损的研究时也指出，未来仍有很多关于磨损的基础和应用问题需要研究。本文只能从定性的角度对各种磨损的控制进行介绍和讨论。

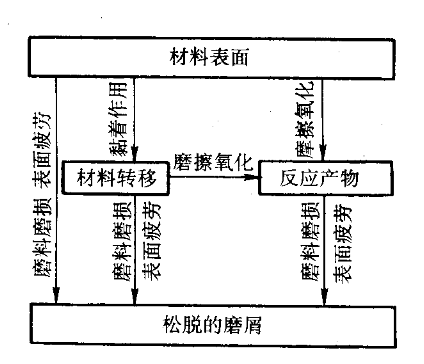


图 2.2-55 多种磨损机理的共同作用

3.1　磨料磨损的控制

（1）从设计角度进行磨料磨损的控制

1）材料的选择　材料表面硬度是影响磨料磨损的重要因素，对各向同性的材料，比如金属、陶瓷和塑料，抗磨料磨损能力与材料的硬度成正比。在设计选材时要尽量保证表面硬度不低于磨料硬度的80%。如果磨料的硬度比所有能用的材料都高25%以上，这时材料的韧性更起作用，选择高韧性材料是减少磨料磨损的重要方式。但在实际操作中，并不是硬度愈高愈好，还有许多因素应该加以考虑。纯金属和未经热处理（或退火）的钢，其耐磨性与自然硬度成正比；对淬硬钢来说，HB相同，碳含量高的牌号耐磨损性优于碳含量低的；对于高应力冲击的工况，例如钢轨、破碎机碾子、球磨机滚筒中的磨损件等，可用塑性良好且在高冲击应力下能变形硬化的奥氏体高锰钢。耐磨性与金属的显微组织结构的关系为：一般说来，马氏体优于珠光体，珠光体优于铁素体；回火马氏体常常比不回火的耐磨；马氏体中的二次渗碳体细匀分布较粗大为好；某些合金钢淬火后磨削时切削用量过大易发生二次淬火现象，虽硬但不好；网状碳化物不好；一般说来，单相组织（如铁素体、奥氏体）不如多相组织耐磨；对于珠光体的形态，片状的比球状的耐磨，细片的比粗片的耐磨。

2）润滑方式选择　对摩擦面进行润滑时，应尽量采用闭式结构，防止外界灰尘进入形成磨料。对于回流的润滑油要进行过滤，去除杂质颗粒。改善工作环境，提高空气的清洁度。在有润滑的场合，还应考虑选择的材料便于形成润滑油膜。



3）许用载荷确定　设计时考虑表面承载能力，尽量使单位面积上的载荷不超过许用值，防止由于载荷过大而导致磨料磨损的迅速发展。

4）从设计、加工角度控制磨料磨损　表面粗糙度控制在尽可能最佳状态，因为大量的研究表明，对于一定的磨损工况条件，表面粗糙度存在一个最优值，在这个最优值下磨损量达到最小状态（如图2.2-56所示），这样可以减少表面凸起尖峰对配合面的犁削作用，从而减少磨料磨损；在结构设计上采用防护措施，防止外界灰尘颗粒进入摩擦表面；采用循环润滑系统，不断将产生的磨料颗粒带出摩擦面；尽量避免不必要的相对运动，减少磨料磨损发生的可能。此外，摩擦表面的加工痕迹方向对磨损的影响不容忽视。如图2.2-57所示为两种不同工况下摩擦表面加工痕迹对磨损量的影响。在轻微工况下（润滑良好，表面压力 $p=14.2$ MPa），当摩擦副表面的痕迹方向相互平行并与摩擦方向一致时，磨损量最小；而在繁重工况下（润滑不良，表面压力 $p=66$ MPa），当摩擦副表面的痕迹方向相互交叉时磨损量最小。

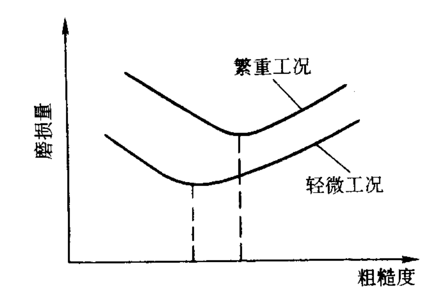
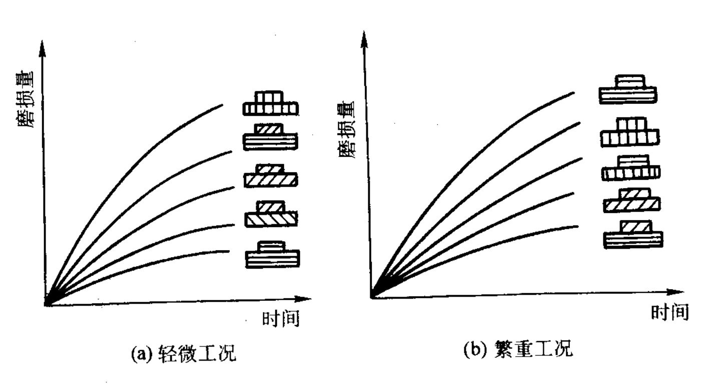


图2.2-56　不同工况的最优粗糙度



(a) 轻微工况　(b) 繁重工况

图2.2-57　磨损量与加工痕迹的关系

（2）通过表面处理进行磨料磨损的控制

1）表面机械加工　表面机械加工的方法可以改变金属表面的组织和结构，致使表面硬度提高，并且通常使表面层产生相当大的残余压应力，因而使摩擦表面的耐磨料磨损性能提高，如表2.2-4。

表2.2-4　机械加工的强化性能

加工方法	表面硬度提高 /%	表面残余压应力 /MPa	强化层深度 /mm
切削	20~30	3~7	0.05~0.5
喷丸	20~40	4~8	0.4~1.0
滚压（柱）	20~50	6~8	1~20
滚压（球）	20~50	6~8	0.3~5
振动冲击加工	20~40	3~6	0.1~0.7
滚筒抛光	10~15	1~2	0.05~0.3
超声波强化加工	50~90	8~10	0.1~0.9
金刚石碾压	30~60	3~7	0.01~0.2

2）采用热喷涂技术增加摩擦表面耐磨料磨损能力　不同类型热喷涂在遭遇硬度较低的磨料作用时，它们的耐磨性差异不大，但随着磨料硬度的增加，不同类型热喷涂的耐磨性差异变大，其中WC-Co涂层的耐固定磨料磨损性能最好，Mo涂层最差。此外，只有WC-Co涂层对磨料磨损种类的敏感性最小，说明其可以广泛用于各种固定磨料磨损作用的工况。采用其他几种热喷涂层作耐磨保护层时必须考虑它们对固定磨料磨损种类的选择性。在松散磨料磨损条件下，等离子喷涂Mo层、Al_2O_3层、Cr_2O_3层和WC-Co层的耐磨性相差不大，均优于电镀Ni-SiC层。

3）采用堆焊技术提高摩擦表面的耐磨性　堆焊被广泛应用于减少磨料磨损工况下，比如碎石机、碾石机。

4）采用化学热处理技术提高摩擦表面耐磨料磨损能力　对摩擦表面进行渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗铬、渗钒或多元共渗等工艺可以很好地起到耐磨料磨损的能力。

5）采用表面淬火技术提高摩擦表面耐磨料磨损能力　采用激光表面淬火、电子束表面淬火、感应加热表面淬火可以提高摩擦表面的耐磨料磨损的能力。

6）采用化学和物理气相沉积工艺提高摩擦表面的耐磨料磨损能力　图2.2-58和图2.2-59分别表示化学气相沉积和物理气相沉积的耐磨料磨损能力。

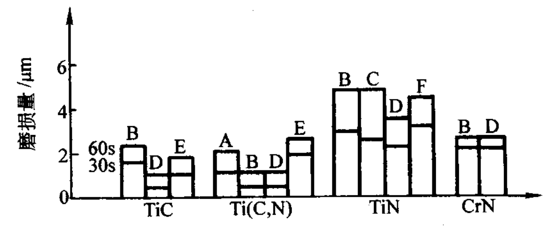


图2.2-58　化学气相沉积层的磨料磨损性能

30 s和60 s分别表示实验30 s和60 s后测量

金刚石砂纸，粒度=20 μm，$p=19$ kPa

A—45钢；B—42 CrMo；C—GCr15；

D—Cr12MoV；E—W6Mo5Cr4V2；F—0Cr18Ni9Ti

7）采用电镀和化学镀层提高摩擦表面的耐磨料磨损能力　采用电镀或化学镀方法强化金属表面是改善表面耐磨料磨损能力的重要方式之一。耐磨镀层除常用的铬、镍、钴、铁及其合金镀层以及化学镀镍层外，近年来又发展了以Cr、Co、Fe、Ni及化学镀Ni-P、Ni-B等为基质金属，弥散第二相硬质点Al_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、SiC、WC、金刚石等的复合镀



层。

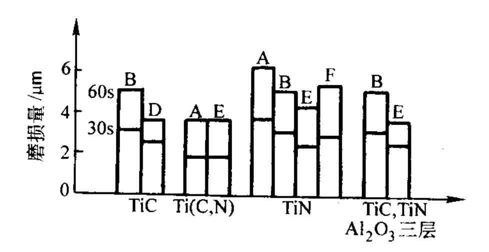


图 2.2-59　物理气相沉积层的磨料磨损性能

30 s 和 60 s 分别表示实验 30 s 和 60 s 后测量

金刚石砂布，粒度 20 μm，p = 19kPa

A—45 钢；B—42CrMo；D—Cr12MoV；

E—W6Mo5Cr4V2；F—0Cr18Ni9Ti

8）深冷处理　早在 20 世纪 60 年代，航空领域工程师已用低温来释放飞机零件的残余应力，此后在 70 年代大学和研究机构开始进行工具处理的研究，80 年代后逐渐实现工业化。材料冷处理温度一般达 -196℃（液氮温度），在常规热处理后应用。该工艺不仅能提高钢的硬度，而且能改善材料的微观组织和性能，延长工模具的使用寿命。金属经深冷处理后钢中残留奥氏体减少而马氏体增加，由此使得金属强化，同时深冷处理可改变微观缺陷的数量从而进一步影响钢的强化效果。经多年的实践，采用深冷处理成倍乃至十几倍地提高工具的磨损寿命已成为可能。这一技术对黏着磨损、疲劳磨损、冲蚀磨损、腐蚀磨损、微动磨损均有不同程度的改善作用。

3.2　黏着磨损的控制

（1）从设计角度进行黏着磨损的控制

1）材料的选择　尽量选择不同的材料（异性金属、金属与非金属）或互溶性小的材料作为摩擦副配对；塑性材料往往比脆性材料易于发生黏着磨损；材料表面硬度是影响黏着磨损的重要因素，因为摩擦副之间微凸体的真实接触面积与屈服强度成正比，硬度愈高，发生黏着的真实面积愈小，所以产生黏着磨损的可能性或程度愈小，因此提高硬度可以减小黏着磨损；材料的熔点、再结晶温度、临界回火温度愈高或表面能愈低，愈不易发生黏着磨损；多相结构的金属比单相结构的金属抗黏着磨损能力强，金属与非金属匹配时的抗黏着磨损能力强。

2）润滑方式选择　对摩擦面进行润滑时，对于纯矿物油润滑而言，在摩擦副表面形成吸附边界膜，吸附膜的强度比较低，在一定的温度下会解吸。当润滑剂加入含有油性添加剂和极压添加剂时，在高温、高压条件下将在摩擦副表面生成化学反应膜。化学反应膜的强度很高，只有在很高的温度和压力下才能破裂。因此，选用含有油性添加剂和极压添加剂的润滑剂进行润滑，可以大大提高抗黏着磨损的能力。此外，在可能的情况下，尽量采用全油膜润滑，在保证摩擦副表面微凸体之间完全可以分离的前提下就不会发生黏着磨损。

3）许用载荷确定　因为载荷大小会严重影响黏着磨损，设计时应考虑表面承载能力，尽量使单位面积上的载荷不超过许用值，防止由于载荷过大而导致黏着磨损的迅速发展。

4）许用表面温度确定　因为表面温度的升高会导致材料表面硬度下降、润滑油黏度下降、润滑油变质，这些因素都会使黏着倾向增加。因此，在设计时应考虑确保摩擦副表面的平衡温度不超过许用值。此外，由于滑动速度过大也会导致摩擦表面的温度过高，也要在设计中加以考虑。

（2）通过表面处理进行黏着磨损的控制

1）采用热喷涂技术增加摩擦表面耐黏着磨损能力　等离子喷涂 Mo 层、Al_2O_3 层、Cr_2O_3 和 WC-Co 层，在与 Cr12Mo1V1 钢组成摩擦副时，在边界润滑条件下均不出现黏着擦伤失效，具有较好的抗黏着磨损作用，而且摩擦因数也较小。其中减摩效果最好的是喷钼层，但喷钼层的磨损要比其他涂层大一些；自身磨损最小的是 Al_2O_3 涂层。在边界润滑条件下，热喷涂层常比冶金方法获得的相同材料的耐磨性强。

2）采用堆焊技术提高摩擦表面的耐黏着磨损能力　堆焊被广泛应用于减少黏着磨损工况下，它可以提供良好的抗咬合和咬死能力。因此可以用于处于无油润滑或润滑条件不良的工况下工作的金属滑动摩擦副以控制黏着磨损，例如控制阀、牵引车和铲土机的活动底架及高性能轴承。

3）采用化学热处理技术提高摩擦表面耐黏着磨损能力　对摩擦表面进行渗碳的基础上再进行其他的处理可以有效地提高抗咬死能力。如图 2.2-60 所示为渗碳的基础上再进行其他的处理可以有效地提高抗咬死能力。如图 2.2-60 所示为 15CrMo 钢经过渗碳复合处理后的磨损试验结果。如果渗碳后再进行渗硼表面处理可以大幅度提高碳钢的耐磨性和抗咬合性能。此外，渗矾、渗硼、渗铬碳氮共渗、电解渗硫、硫碳氮共渗、钒氮硫共渗等工艺都可以在不同程度上提高摩擦表面的抗黏着磨损能力。

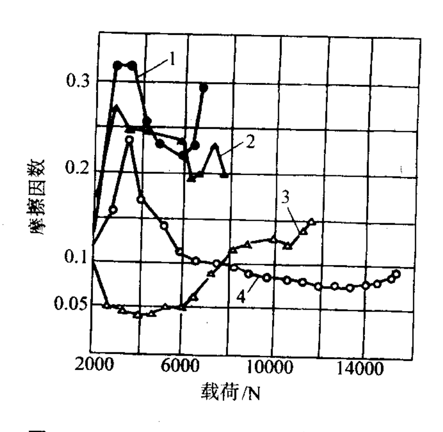


图 2.2-60　15CrMo 钢经过表面处理后性能

销 15CrMo，气体渗碳淬火，回火后的表面处理见图中所示

V 形块 15CrMo 钢，气体渗碳淬火回火

工艺与处理销时相同（有效硬化层 1.0 mm，表面硬度 760 ~ 790HV）

实验条件：Falex 实验机，v = 1.0 m/s；无润滑滑动摩擦

1—渗碳，淬火回火；2—渗碳，淬火回火后磷化处理；

3—渗碳，淬火回火，磷化处理，MoS_2 涂覆；

4—渗碳，淬火回火，电解渗硫处理

4）采用化学和物理气相沉积工艺提高摩擦表面的耐黏着磨损能力　化学气相沉积技术（CVD）主要应用于提高硬质合金、高速钢等刀具、模具和工具的耐黏着磨损能力。物理气相沉积（PVD）用于沉积在较软的金属基体上实现耐磨损功能。

5）采用电镀和化学镀层提高摩擦表面的耐黏着磨损能力　采用电镀或化学镀方法强化金属表面也是改善表面耐黏着磨损能力的重要方式之一。耐磨镀层除常用的铬、镍、钴、铁及其合金镀层以及化学镀镍层外，近年来又发展了以 Cr、Co、Fe、Ni 及化学镀 Ni-P、Ni-B 等为基质金属，弥散第二相硬质点 Al_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、SiC、WC、金刚石等的复合镀层。

3.3　疲劳磨损的控制

（1）从设计角度进行疲劳磨损的控制

1）材料的选择　材料的硬度对疲劳磨损的影响很大，



一般说来，在临界范围之内，材料的硬度愈高，疲劳寿命愈长，因此，选择材料时应考虑选择具有一定硬度的材料作为摩擦副；材料的硬度过高、过脆，也会导致抗接触疲劳磨损能力的下降；材料的内部缺陷、夹杂物愈多，愈容易产生内部疲劳裂纹，这一点也应在材料选择时加以考虑；表面粗糙度愈低，疲劳寿命愈高，并且表面硬度愈高，表面粗糙度值应该愈低，否则会降低寿命，这是因为硬度愈高的钢，对应力集中愈敏感，因此设计时应减小零件表面粗糙度，但是需要注意的是，表面粗糙度降低到一定程度后，再继续降低表面粗糙度，对疲劳寿命的影响不大。

2）润滑方式选择 常见的润滑方式包括边界润滑、混合润滑和流体润滑，对于前两种润滑方式来说，固体的直接接触不可避免，疲劳寿命低于流体润滑，因为流体润滑状态可以保证摩擦表面微凸体不直接发生接触。流体润滑又可以分为流体动压润滑和流体静压润滑，设计时应尽量保证摩擦表面的最小油膜厚度满足条件：$\lambda = h_m / \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2} > 3$（$h_m$ 为最小油膜厚度，δ_1 和 δ_2 分别为两个摩擦表面的粗糙度均方根偏差）。

3）润滑剂和添加剂的选择 润滑油中应尽量消除水分，因为水分的存在会促使疲劳裂纹的扩张，这一点应在设计中加以考虑。表 2.2-5 列出了润滑油中水分对疲劳寿命的影响。

表 2.2-5 润滑油中加入水分对滚动接触疲劳寿命的影响

润滑剂	油中的含水量/%	疲劳寿命降低率/%	试验装置和赫兹应力
SAE20 防锈、抗氧矿物油（含水 0.01%）	0.04	48	圆锥滚动轴承 2.03 GPa
基础矿物油	0.1	45	角接触轴承 2.27 GPa
乳化液压油（含水 0.02%）	0.5	56	角接触轴承 2.27 GPa
SAE10 基矿物油（含水 0.05%）	0.5	17	四球试验机 7.52GPa
乳化液压油（氩气清洗）	1.0（海水）	45	四球试验机 6.89 GPa

添加剂的类型对疲劳寿命也有很大的影响，多数极压添加剂会降低零件的疲劳寿命。表 2.2-6 列出了加入不同添加剂对圆锥滚子轴承疲劳寿命的影响，可以看出不加极压添加剂的润滑油的疲劳寿命最长，这点也应该在设计中加以考虑。

表 2.2-6 不同添加剂对圆锥滚子轴承疲劳寿命的影响

润滑油的 SAE 等级	加入添加剂类型	L_{50}相对疲劳寿命
90	无添加剂	1.00
90	铅－硫型	0.24
80	铅－硫型	0.34
80	磷－硫型	0.32
90	锌－磷－硫型	0.17
90	锌－磷－硫－氯型	0.40
90	磷－硫型	0.67

4）许用载荷确定 载荷决定了接触区的接触应力的大小，因此载荷愈大，疲劳寿命愈短。此外，载荷愈大则接触面的摩擦力也愈大，而摩擦力会影响滚滑比，滚滑比会影响疲劳寿命。一般说来滚滑比增大，摩擦力增大，疲劳寿命下降，如图 2.2-61 所示。因此设计时应考虑使载荷不要超过许用数值。

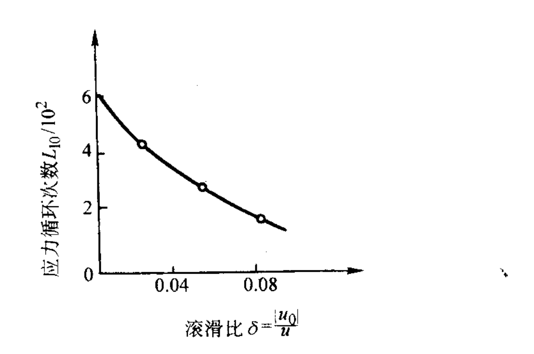


图 2.2-61 滚滑比对疲劳寿命的影响

（2）通过表面处理进行疲劳磨损的控制

1）表面机械硬化 通过喷丸、滚压、冷作硬化等机械表面处理可以使表面硬度提高，并在表面形成残余压应力。大量疲劳磨损研究证明了表面的这种加工硬化可以减少裂纹的形成，阻止早期裂纹的扩展，提高表面疲劳强度，如表 2.2-4。

2）采用化学热处理技术提高摩擦表面耐疲劳磨损能力 对摩擦表面进行渗碳、渗氮和碳氮共渗及其复合处理，在摩擦面上形成马氏体组织硬化层，可以很好地提高材料的疲劳磨损强度。这是因为，经过这样的化学处理可以大大提高摩擦表面的硬度。此外，在渗碳基础上进行渗硫处理，可以充分发挥渗碳层的高硬度和 FeS 的减摩作用，达到减摩和耐磨性的匹配，改善渗碳钢的摩擦学性能，提高使用寿命。

3）采用表面淬火和表面合金化处理提高摩擦表面耐疲劳磨损能力 采用表面淬火处理可以提高表面硬度，同时零件内部保持良好的塑性和韧性，对提高其疲劳磨损强度有益。表面的合金化处理也可以提高摩擦表面的硬度，进而提高耐疲劳磨损能力。

4）采用深冷处理可以提高材料的抗疲劳磨损能力 根据对深冷处理后不锈钢构件疲劳寿命的研究，疲劳裂纹起裂寿命有近两倍的提高，疲劳裂纹扩展速率也显著减缓，由此可见材料的抗疲劳磨损能力也将得以提高。

3.4 冲蚀磨损的控制

（1）从设计角度进行冲蚀磨损的控制

1）材料的选择 材料的强度、硬度和韧性对冲蚀磨损的影响很大，一般说来，在一定的范围内，硬度愈高，耐冲蚀磨损的能力愈强；韧性和强度愈高，吸收冲击波和抗破损能力愈强，耐冲蚀磨损的能力愈强。

2）零件的形状设计 针对易于发生气蚀磨损的工况，零件的外形应设计成尽量靠近流线型，减少流动死区、流场的突然变化。

3）控制环境温度和介质 温度的高低也会影响冲蚀磨损的大小。一般说来，随温度的升高，冲蚀磨损量增加，如图 2.2-62 所示。因此控制温度不能太高是控制冲蚀磨损的重要因素之一。介质的性能包括含气率以及介质的腐蚀性，腐蚀性愈高，冲蚀磨损愈高。

4）控制流体流动的速度 对于气蚀磨损来说，流体流动的速度是诱发气泡生成和构成流场中固体表面高压区的敏感因素，在多数情况下，气蚀磨损率与速度的 5～6 次方成正比，因此在设计时应加以考虑。



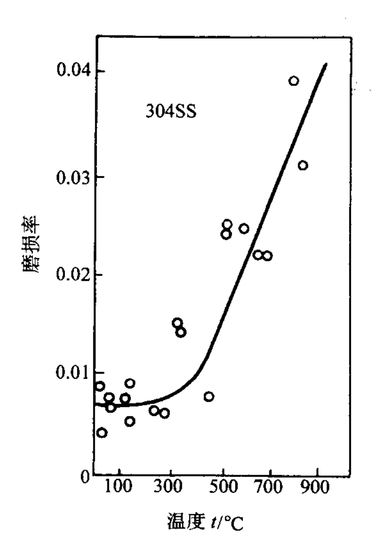


图 2.2-62　冲蚀磨损与温度的关系
奥氏体不锈钢，冲蚀颗粒为 240 μm 的碳化硅，冲击速度 30m/s

5）其他因素　冲蚀颗粒对靶材的冲击角大小是一个重要因素，在设计时应考虑针对塑性及脆性材料的冲击角度不在最大冲蚀磨损的范围；冲蚀颗粒的尺寸、尖锐程度、介质工作的压力等，也应在设计时加以考虑以控制冲蚀磨损。

（2）通过表面处理进行冲蚀磨损的控制

1）表面机械硬化　通过冷作硬化的效应提高表面硬度对冲蚀磨损强度没有提高作用。表 2.2-7 列出了若干材料的抗冲蚀磨损能力。

表 2.2-7　在室温氮气中若干材料的相对冲蚀磨损因子

材料	制造方法	组　合	相对冲蚀磨损因子
99P	挤压烧结	99Al_2O_3（Krohn 陶瓷公司）	12.49
ZRBSC-M	热压	ZrB2-SiC-石墨（Norton 公司）	6.36
铬铁	挤压烧结	联合碳化公司	2.44
K151A	挤压烧结	19 镍黏结剂（Kennametal 有限公司）	1.37
K162B	挤压烧结	25 镍 + 6 钼黏结剂	1.35
98D	挤压烧结	98Al_2O_3	1.29
Ti-6Al-4V	锻造		1.26
海纳（Haynes）93	锻造	17Cr-16Mo-6.3Co-3C 其余 Fe	1.25
Graph-Air	锻造	1.4C-1.9Mn-1.2Si-1.9 Ni-1.5Mo 其余铁（Timken 滚动轴承公司）	1.19
25Cr-Fe	铸造	25Cr-2Ni-2Mn-0.55Si-3.5C 其余铁	1.19
斯太利特 6K	锻造	30Cr-4.5W-1.5Mo-1.7C 其余钴	1.08
斯太利特 3	铸造	13Cr-12.5W-2.4C 其余钴	1.04
K90	挤压烧结	25 黏结剂	1.01
斯太利特 6B	锻造	30Cr-4.5W-1.5Mo-1.2C 其余钴	1.00
304 不锈钢	锻造	17Cr-9Ni-2Mn-1Si 其余铁	1.00

2）其他表面处理　采用某些化学热处理技术可以提高表面的耐冲蚀磨损能力，比如对摩擦表面进行渗碳、渗氮和碳氮共渗及其复合处理等；采用表面淬火和表面合金化处理也能提高表面耐冲蚀磨损能力；表面的合金化处理也可以提高摩擦表面的硬度，进而提高耐疲劳磨损能力；采用深冷处理也不失为一种值得尝试的方法。

3.5　腐蚀磨损的控制

（1）从设计角度进行腐蚀磨损的控制

1）材料的选择　只要没有导电性要求，尽量采用陶瓷或塑料，避免采用金属材料；必须采用金属材料时，则尽量选择耐腐蚀性强的材料进行零件设计，比如不锈钢系列的材料；镍、铬、钛等金属在特殊介质中能生成结合力强、结构致密的钝化膜，可以防止腐蚀产生。钨、钼是抗高温腐蚀的金属，它们可以在 500℃以上高温生成保护膜。碳化钨和碳化钛组成的硬质合金，其抗腐蚀能力都较高。

2）润滑方式和环境介质　采用合适的润滑可以使摩擦表面与周围的氧隔开，起到减少腐蚀磨损的作用。此外润滑剂可以将摩擦产生的热量带走，降低摩擦表面的温度，减缓氧化速度。但需要指出的是轴瓦材料中的铅和镉容易被润滑油氧化所生成的有机酸腐蚀，在使用时应加以注意。此外，润滑剂中的许多添加剂对金属有腐蚀作用，会加大腐蚀磨损，这点也应在设计中加以考虑。环境介质的腐蚀性也是影响腐蚀磨损的重要因素，一般说来，介质的腐蚀性愈强、温度愈高，材料愈易与介质起反应，使腐蚀磨损加快，因此在设计中对介质的选择和温度的控制应加以考虑。

3）载荷与速度　载荷较高时，容易使产生的表面氧化膜磨去，使纯金属面暴露于环境介质中，和氧发生充分接触，使腐蚀磨损升高。滑动速度升高时也使生成的表面膜易于磨掉，从而加速腐蚀磨损。因此，在设计时应考虑对载荷和滑动速度进行控制。

（2）通过表面处理进行腐蚀磨损的控制

对 3Cr13 进行电弧喷涂可使耐腐蚀性较原 45 钢锻造产品大大提高，寿命延长 3 倍；对钢材表面进行渗铬、渗钒、渗铌等扩散处理，可以在材料表面形成超硬碳化物层，提高了抗氧化磨损作用。

3.6　微动磨损的控制

（1）从设计角度进行微动磨损的控制

1）材料的选择　接触副材料的选用和匹配对减缓微动失效有较大的作用。一般说来，抗黏着磨损、抗氧化磨损和抗磨料磨损能力强的材料，在能满足结构强度的条件下，选择柔性好、变形量大的材料能有效地减轻微动磨损，抑制裂纹的萌生和扩展。此外，通过材料的合理选配，可以利用微动初期产生的少量第三体进行自润滑，也可以达到减缓接触材料进一步损伤的效果。

2）润滑方式选择　减缓微动磨损的另一个有效措施就是通过采用合理的润滑降低摩擦因数。常用的润滑方式有固体润滑、半固体润滑和液体润滑。润滑不仅可以减少摩擦因数，同时在可能的情况下可以使摩擦面浸在润滑油中使摩擦表面与外界空气中的氧气隔绝。在不便使用润滑油的地方可以采用加极压添加剂钙基润滑脂及固体润滑剂（如石墨和二硫化钼）。

3）消除微动的滑移区和混合区　材料的微动磨损主要形成于微动滑移区和混合区，因此减小接触区表面的相对运动十分重要。具体方法有：①增加压力。法向压力的增加可以使微动区从滑移区、混合区向部分滑移区移动，从而达到减缓损伤的作用。在许多诸如螺栓固定、缆索的加紧机构或配合面中，增加预紧力或过盈量常可以减小微动磨损。但法



向压力的增加应以材料的极限强度为限，并应考虑应力的增加也增大了裂纹萌生的危险性，尤其在有外界疲劳载荷的情况下更应当心。因此两者应同时兼顾。②降低切向刚度。在接触配合处插入一个较母体为软的夹层，如橡胶垫片，就能有效地降低相对滑移，减轻微动磨损，当然，夹层的强度和寿命是一个较为困难的问题，而且配合面能否允许使用垫片也要根据具体情况而定。③改变结构设计。通过对结构的改动，有时可以收到很好的减轻微动磨损的效果。其指导思想是通过结构的改变可以改变接触区的压力分布、几何接触模式或接触面的刚度，从而改变微动运行区域，使相对运动处于部分滑移区。比如改变缆索内部结构，改变夹紧方式，改变槽头的几何尺寸、轮廓配合中空心车轴等。

(2) 通过表面处理进行微动磨损的控制

1）表面机械硬化　通过喷丸、滚压等机械表面处理可以使表面硬度提高，并在表面形成残余压应力。大量微动磨损研究证明了表面的这种加工硬化可以减少裂纹的形成，阻止早期裂纹的扩展，提高表面疲劳强度。喷丸产生的粗糙表面织构有利于抵抗微动疲劳，同时也有利于储存润滑油。喷丸有时和其他的一些表面技术共同使用效果更佳。比如离子渗硫前后分别进行喷丸处理的抗微动磨损效果很好，摩擦因数也很低。

2）表面热处理与化学处理　表面热处理在表层获得马氏体组织，提高了表面硬度和强度，并产生表层残余压应力，有利于减缓微动磨损。化学热处理主要包括渗碳和渗氮。扩散处理使钢件表面产生残余压应力，大大提高常规疲劳强度，但不一定最大程度提高抗微动磨损能力。渗氮对微动疲劳的减缓作用明显高于渗碳。表面化学处理通常是指磷化、硫化和阳极氧化，可以使金属表面形成一层非金属涂层。硫化是最好的化学处理，抗微动磨损能力最好。磷化也具有较好的抗微动磨损性能。阳极氧化可以提高某些材料的抗微动磨损性能，但对微动疲劳没有什么影响。

3）电镀、热喷涂和气相沉积　对材料表面进行电镀Ag、Cu、Zn、Sb、Pb、Ni、Cr等金属涂层，可以使微动疲劳极限增大。工业中使用的镀Zn钢板可以提高抗微动损伤能力。高耐磨性的热喷涂有利于提高抗微动磨损的能力。比如对钛合金等离子喷涂Al_2O_3-TiO_2、Co基WC、Cr_2O_3等均可以提高抗微动损伤能力。气相沉积也是一种很有效的抗微动磨损方法，TiN涂层可以有效提高抗微动磨损能力。

4）高能密度处理　激光束淬火获得的马氏体组织比基体有更高的强度和硬度，从而提高微动磨损抗力。对纯钛表面等离子喷涂NiCr合金再进行气体激光渗氮，以及6061铝合金激光合金化NiCr涂层都可以大大提高抗微动磨损能力。离子注入使注入层形成压应力，增加微动疲劳寿命。Ba^+、Cr和Pt^+注入钛合金，可以有效降低微动磨损。

3.7　纳米涂层防磨技术简介

纳米涂层材料是最近几年国际上新兴的防磨技术，进入20世纪90年代以来，纳米涂层的研究迅速发展。所谓纳米材料涂层是在表面涂层中添加纳米材料，获得纳米复合体系涂层。纳米涂层的实施对象既可以是传统材料基体，也可以是粉末颗粒或纤维。目前的热点研究主要集中于功能涂层上，包括传统材料表面的涂层、纤维涂层和颗粒涂层。纳米涂层性能体现以下几个方面：添加纳米相，提高涂层的硬度和耐磨性，同时保持较高的韧性；提高材料的耐高温、抗氧化性；提高基体的腐蚀防护能力，达到表面修饰、装饰目的；减小摩擦因数，形成自润滑材料；改善光学性能和电磁性能。

根据纳米涂层的结构可将其分为三类：①单层涂层，其中构成涂层的晶粒或微粒尺度在纳米级；②单层涂层，但其中的镶嵌物或主要增强相尺度是纳米级；③多层涂层，但组成它的每一层都是属于第一类或第二类的纳米层。到目前为止，完全的纳米材料涂层离大规模商业化尚有一段距离，但借助于传统的涂层技术，添加纳米材料可使传统涂层的功能得到大大提高。这种纳米添加的复合涂层很快就可走向市场。

纳米涂层在耐磨损方面的应用如下：

采用高速火焰喷涂法制备的WC-Co纳米涂层，与常规的涂层相比，硬度可以由1200HV左右提高到2000HV左右，耐磨损性能大大提高。

采用超音速火焰热喷涂在基体上喷涂尼龙/碳化硅纳米涂层，能显著提高涂层的耐磨损性能，并提高材料在NaCl溶液中的耐腐蚀性。

在刀具表面涂覆纳米涂层，可以大大改善刀具的切削性能。新的刀具涂层材料及涂覆方法层出不穷，这些复合涂层每层由两种材料组合而成，厚度仅为几纳米。根据切削性能需要及涂层性质，可以交互叠加涂覆上百层，总厚度可以达到2～5 μm。设计合理的纳米涂层可使刀具的硬度和韧性显著增加，使其具有优异的抗摩擦磨损及自润滑性能，十分适用于干切削。

将纳米颗粒加入到表面涂层中，可以减小摩擦因数，形成自润滑材料，甚至获得超润滑功能。在一些涂层中复合C60、碳纳米管等，可以制备出超级润滑新材料。

在纳米电刷镀中，纳米硬颗粒作为第二相粒子分散在镀层中，形成了具有更高显微硬度的超高分散的镀层结构，加入纳米Al_2O_3得到的复合镀层的显微硬度从300HV增加到410HV，硬度的提高使镀层的抗犁削能力提高，抗磨料磨损能力提高。与此同时，纳米Al_2O_3颗粒呈表面较为平滑的米粒形，在摩擦副接触表面起"微滚针"作用，有利于降低摩擦因数和提高耐磨性。在滑动摩擦中，硬粒子承受载荷，因而其加入量愈大，复合镀层的耐磨性愈大。

采用电沉积法，将碳纳米管作为增加相制备的镍基复合镀层，具有优良的耐磨和减摩性能。由于碳纳米管以网络和缠绕的形态分布于复合镀层的基体中，碳纳米管的超强韧性和自润滑性使复合镀层在摩擦磨损过程中降低摩擦因数和磨损量。

在Q235表面制备$Ni-P-Zn_3(PO_4)_2$，$Ni-P-ZnSnO_3$，$Ni-P-ZnSnO_3$纳米化学镀复合镀层，其耐盐水、H_2S气体的腐蚀性能优于磷化膜，甚至优于Ni－P镀层，纳米微粒的存在改变了Ni－P镀层的形貌，不仅使表面致密化，也使复合镀层的表面自由能降低，因而增加了其耐腐蚀性能。

无论是在20%的氢氧化钠或3.5%的氯化钠溶液中，添加了碳纳米管的镍基复合镀层的抗腐蚀性都远比单纯的镍镀层高。这是因为碳纳米管复合镀层中的碳纳米管均匀分布于镀层的晶粒和晶界之间，由于碳纳米管的纳米尺寸，可以减少镀层的孔隙尺寸，增加镀层致密度，使腐蚀液难于浸润镀层内的微孔。同时由于碳纳米管的化学活性很低，可以耐酸碱盐的腐蚀，它缠绕于晶粒表面，可以把腐蚀介质和晶粒隔离，从而提高整个镀层的耐腐蚀性能。

编写：涂善东（华东理工大学）
安　琦（华东理工大学）



第3章 疲劳断裂失效

1 疲劳断裂破坏的理论基础

1.1 高循环与低循环疲劳现象

(1) 高循环疲劳（应力疲劳）

当零件受到较低的循环应力幅的作用时，零件的疲劳破断周次很高，一般大于 10^5 周次，零件主要发生弹性变形，此即为高周疲劳失效的情况。一般的机械零件如传动轴、汽车弹簧和齿轮的失效都属于此种类型。对于这类零件的失效控制，在理论上一般以 *S-N* 曲线上的疲劳极限为许用应力的基准。

通常的 *S-N* 曲线是用模拟旋转轮轴失效的旋转弯曲疲劳试验的方法测得的。这种方法比较简单，求出的疲劳极限，和拉-压疲劳、扭转疲劳乃至和静拉伸时的抗拉强度能建立一定的关系，并且能推知不对称循环的疲劳强度。试验条件一般为：①纯弯曲；②完全对称循环；③应力幅恒定；④频率在 3 000 ~ 10^4 次/min；⑤小试样有足够大的过渡圆角，表面经过抛光。在不断降载时，试样的破断周次不断增加，若在某应力下旋转 10^7 次仍不断裂，即可认为此应力低于疲劳极限，再选取一较高的应力，若在旋转 10^7 次的过程中发生断裂，然后在这两个应力之间进行内插，缩小范围，直到试样在旋转 10^7 次过程中发生断裂或不断之间的应力差小于 10 MPa，便可求出材料的疲劳极限 σ_{-1}。从上面的讨论可知，通常所指的材料疲劳极限是以 10^7 次作参考基准的。对一般低、中强度钢，当 $\sigma_b < 1\,400$ MPa，如能经受住 10^7 周次旋转弯曲而不发生疲劳断裂，就可凭经验认为永不断裂，相应地不发生断裂的最高应力称为疲劳极限。而对高强度钢，在 $S-\log N$ 曲线上，即使达到 10^7 周次，曲线仍未出现水平的转折，这就是说，不存在一个可承受无限周次的循环而永不断裂的应力，要求的疲劳寿命越高，工作应力越低。因此，对高强度钢人为地规定在 10^8 周次时不发生断裂的应力才是疲劳极限。同样，对铝合金、不锈钢一般都取对应 $N = 10^8$ 周次，对钛合金则取 10^7 周次的应力来确定疲劳极限。典型材料的 *S-N* 曲线如图 2.3-1 所示，有的铝合金常常在超过 10^8 周次后，仍然难以得到一个稳定的疲劳极限值。目前许多工程构件的疲劳寿命已超过 10^8 周次，因此超高周疲劳（very high cyole fatigue）问题日渐得到重视。

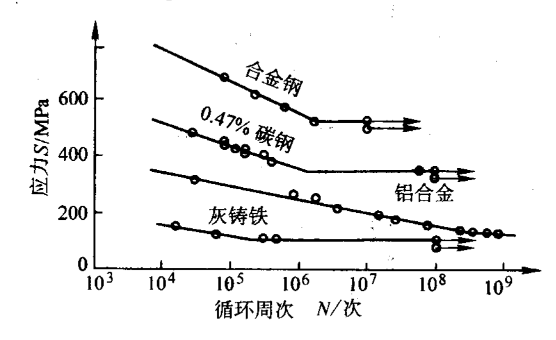


图 2.3-1 典型材料的 *S-N* 曲线

高循环低应力的条件下大部分材料表现为弹性，只有很靠近缺口的材料才可能变得有塑性，但在这部分材料中塑性带和应变的范围是很有限的。因为应力与应变成正比，在这种条件下的疲劳试验不论是按应力还是按应变来控制差别都不大。

(2) 低循环疲劳（应变疲劳）

低循环疲劳与高循环疲劳不同，由于应力水平较高，在应力集中区域造成了明显的塑性变形，此时应力与应变之间的关系不再是线性的，其基本特征可用滞后回路来描述（图 2.3-2）。在这种情况下，疲劳试验结果一般用循环应变表示，而不再用循环应力。例如尽管一个零件所受的名义应力可能低于 σ_{-1}，但由于应力集中，零件切口根部的材料屈服，在切口根部形成塑性区，因此，零件在受到循环应力的作用时，在切口根部材料则受到循环塑性应变的作用，故疲劳裂纹总是在切口根部发生；压力容器的接管是典型的低循环疲劳，容器受恒定的压力循环作用时，远离接管的壳体受弹性应力的作用，而在应力集中区域的应力则可能在正负屈服点之间来回变化。为此，为了模拟应力集中区域材料的特性，低循环疲劳的试验大多是在恒定应变幅的条件下进行的。

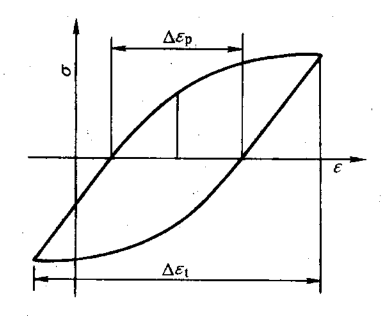


图 2.3-2 循环应力应变回路

$\Delta\varepsilon_p$—塑性应变幅；$\Delta\varepsilon_t$—总应变幅；

$\Delta\varepsilon_e$—弹性应变幅，$\Delta\varepsilon_e = \Delta\varepsilon_t - \Delta\varepsilon_p$

应变疲劳试验时，控制总应变范围或者控制塑性应变范围。在给定的 $\Delta\varepsilon$ 或 $\Delta\varepsilon_p$ 下，测定疲劳寿命 N_f，将应变疲劳实验数据在 $\lg N_f - \lg\Delta\varepsilon$ 双对数坐标纸上作图，即得应变疲劳寿命曲线，如图 2.3-3 所示。

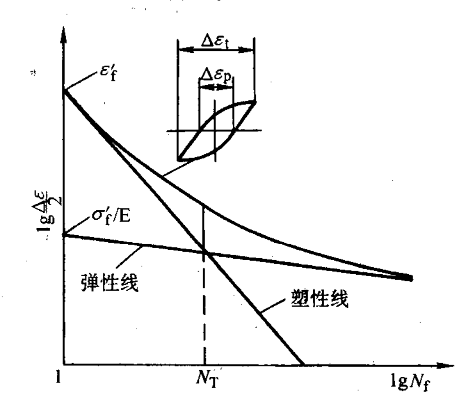


图 2.3-3 应变疲劳寿命曲线

20 世纪 50 年代初，Coffin 和 Manson 独立地提出用塑性应变幅表征疲劳寿命，在总结应变疲劳实验结果的基础上，给出了下列应变疲劳寿命公式：

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\Delta\varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \frac{\sigma'_f}{E}N_f^b + \varepsilon'_f N_f^c \qquad (2.3\text{-}1)$$

式中，σ'_f 是疲劳强度系数；b 是疲劳强度指数；ε'_f 是疲劳塑性系数；c 是疲劳塑性指数。式（2.3-1）中的第一项对应于图 2.3-3 中的弹性线，其斜率为 b，截距为 σ'_f/E；式（2.3-1）中的第二项对应于塑性线，其斜率为 c，截距为 ε'_f。弹性线与塑性点所对应的疲劳寿命称为过渡寿命 N_T。当 $N_f < N_T$，是低循环疲劳；而 $N_T < N_f$，是高循环疲劳。

上述应变疲劳常数 σ'_f、b、ε'_f 和 c 要用实验测定。求得了这 4 个常数，也就得出了材料的应变疲劳曲线。为简化疲劳试验以节省人力和物力，很多研究者试图找出这些常数与拉伸性能之间的关系。Manson 总结了近 30 种具有不同性能材料的实验数据后给出：

$$\sigma'_f = 3.5\sigma_b,\ b = -0.12,\ \varepsilon'_f = \varepsilon_f^{0.5},\ c = 0.6$$

将这些数值代入式（2.3-1），得

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\Delta\varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \frac{3.5\sigma_b}{E}N_f^{-0.12} + \varepsilon_f^{0.5}N_f^{0.6} \qquad (2.3\text{-}2)$$

只要测定了抗拉强度和断裂延性，即可根据式（2.3-2）求得材料的应变疲劳寿命曲线。这种预测应变疲劳寿命曲线的方法称为通用斜率法。显然，用这种方法预测的应变疲劳曲线带有经验性。在很多情况下和实验结果符合得不是很好；尤其当 $N_f > 10^6$ 次循环时，估算的寿命偏于保守。

后来为了计算累积损伤的方便，将 Manson – Coffin 公式作了数值上的修正，得出目前的通用形式：

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\Delta\varepsilon_e}{2} + \frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \frac{\sigma'_f}{E}(2N_f)^b + \varepsilon'_f(2N_f)^c \qquad (2.3\text{-}3)$$

式中，$2N_f$ 表示加载的反向数，即一次加载循环包含一次正向加载和一次反向加载（卸载）。

1.2 循环变形机制和力学描述

（1）循环形变的硬化和软化

大多数单晶或多晶纯金属，不论其晶体结构如何，在高于 10^{-4} 量级的塑性应变幅的反复作用下，将引起较大程度的内部结构变化，通常反映为试样整体硬度和宏观流变应力的增大或减小，即硬化或软化。恒应变幅控制下，连续测量循环形变过程中滞后回线的变化，用每周的峰值应力对相应的循环次数或累积应变作图，即可得到“循环硬化曲线”或“循环软化曲线”（图 2.3-4），也可用其他宏观性能，例如能量耗散来表征循环形变引入的结构变化。实验结果还指出，反映循环硬化或软化（cyclic hardening or softening）的宏观性能的变化都具有饱和的性质，即循环载荷作用的最初几周或几十周内，变化很大，然后逐渐缓慢下来而进入基本稳定的饱和阶段。

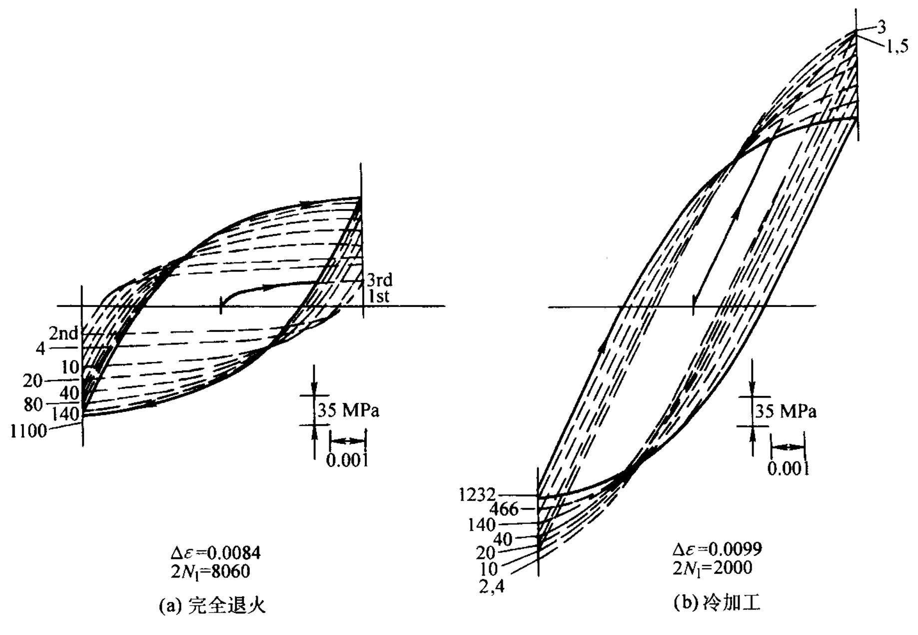


图 2.3-4 退火和冷加工铜的循环应力-应变响应示意图（Hertzberg，1996）

循环形变中，材料究竟是出现硬化，还是软化，或者出现既不硬化也不软化的循环稳定，主要决定于材料的状态、微观结构和试验条件。根据过去 30 年来获得的关于疲劳硬化和软化过程的实验数据，可以大体上归纳出如下的一般规律：

1）退火态金属一般表现出疲劳或循环硬化，而经各种形式硬化的材料如变形硬化、沉淀硬化、马氏体相变硬化和弥散硬化常常表现疲劳或循环软化。应当指出的是，疲劳软化是否出现还同材料硬化的状态和稳定加载条件有关。从实用的观点看，疲劳软化通常是不希望发生的。

2）饱和之前的硬化或软化阶段在整个疲劳寿命中所占比例主要决定于材料交滑移的难易。对于层错能较高、交滑移较易进行的纯钢来说，疲劳硬化阶段占整个寿命的 1% ~ 3%。而层错能低、不易交滑移的 Cu – 30%Zn 合金的疲劳硬化阶段占整个寿命的 30% ~ 40%。

3）极限拉伸强度 σ_b 与屈服强度 σ_s 之比，可以看作是一些材料的循环硬化或软化的十分粗略的表征。当 $\sigma_b/\sigma_s > 1.4$ 时可能出现硬化，当 $\sigma_b/\sigma_s < 1.2$ 时则出现软化，比值在 1.2 ~ 1.4 之间，循环性能只有极微小的变化。特别值得注意的是，这一经验性数据只适用于低周、高应变疲劳。

4）有些材料在循环载荷作用下表现出比较复杂的行为，它们可能首先硬化而后软化，或者相反变化，甚至硬化饱和后还能出现第二次硬化。

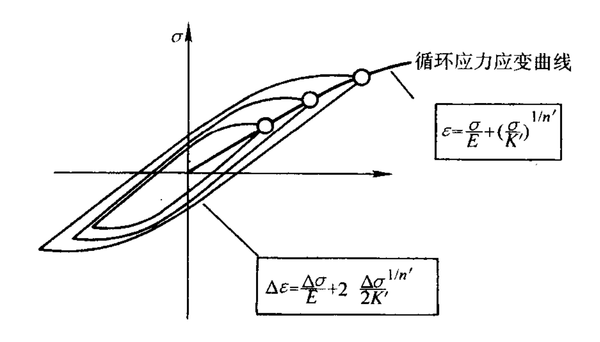
循环硬化或软化结束后，试样进入饱和状态，滞后回线的形状和面积不再经历明显的变化。稳定滞后回线的峰值表征饱和应力（saturation stress），它同外加应变幅的大小有关。如果用饱和应力对其相应的塑性应变幅（plastic strain amplitude）作图，就得到的“循环应力应变曲线”（cyclic stress-strain curve），如图 2.3-5a 所示。它是定量描述材料疲劳特征的一种重要作图或实验方法，在循环载荷中的作用和地位相当于单向加载的拉伸图，是了解材料性能和进行工程设计的基本依据。图 2.3-5b 示意地比较多晶材料的单调拉伸曲线

与循环应力应变曲线。

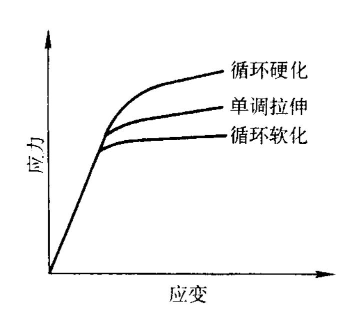
大量实验结果指出，循环硬化材料的循环应力应变曲线高于单向拉伸应力应变曲线，而循环软化材料的情况则正好相反，类似单向拉伸应力应变曲线，多晶材料的循环应力应变曲线也可用一幂函数表示，即

$$\sigma_s = K'(\Delta\varepsilon_p/2)^{n'} \tag{2.3-4}$$

式中，σ_s 为应力幅；$\Delta\varepsilon_p/2$ 为塑性应变幅；n'为循环硬化指数，其值在 0.05～0.3 之间；K'为循环强度系数。



(a) 饱和应力对相应的塑性应变幅作图



(b) 多晶材料的单调拉伸曲线与循环应力应变曲线示意图

图 2.3-5 循环应力应变曲线

单晶的循环应力应变曲线有着完全不同于多晶的形式，图 2.3-6 为取自镍单晶体的典型循环应力应变曲线，将低温下（77 K）的曲线和室温下（293 K）的曲线进行了比较。容易看出它们可以清晰地划分为三个不同的区域，分别用 A、B 和 C 表示。B 区是一个饱和流变应力与应变无关的区域，就是通常所说的“平台区”，低温使得平台区的应力水平大大提高，同时平台区的切应变限也向高端移动。域 A 和 B 对应低应变疲劳，在这里疲劳寿命分别为无限和 10^5 次以上，而区域 C 对应高应变疲劳。

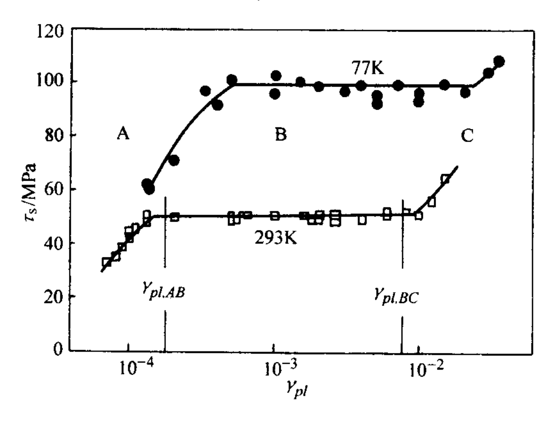


图 2.3-6 单滑移的镍单晶的典型循环应力应变曲线

(2) 驻留滑移带和变形局部化

疲劳过程源于材料原子或分子结构的内部，因此疲劳机制的研究有赖于微观观察技术的进步。早期对于疲劳过程中滑移带产生的研究只能用普通冶金学的方法，对旋转弯曲试件磨光后的表面在疲劳寿命期内进行金相检查。1903 年，Ewing 和 Humfrey 观察到，当循环应力超过一定数值（疲劳极限）时，试件表面的一些晶粒在循环过程中变成了带状。这些带状是晶粒中的原子平面滑移或剪切的结果，被称为驻留滑移带（PSB，Persistent Slip Band）。当循环继续作用时，这些滑移带扩大并强化直至某一滑移带当中发生间隙，这就形成了一条裂纹。后来人们发现了更为有趣的现象，这就是材料从疲劳滑移带的所谓挤出和挤入。这种现象的观察需要使用电子显微镜的精密技术。在一些金属中可以看到，从滑移带内挤出了该材料的一根细小的带状物，它就是在微观的循环塑性变形情况下的挤出物。而在另外一些情况下，则有一个凹坑（挤入）在滑移带中形成，就如材料已从表面被吮吸下去了那样，如图 2.3-7 所示。驻留滑移带的产生（和它的壁结构特点）是循环变形所特有的。

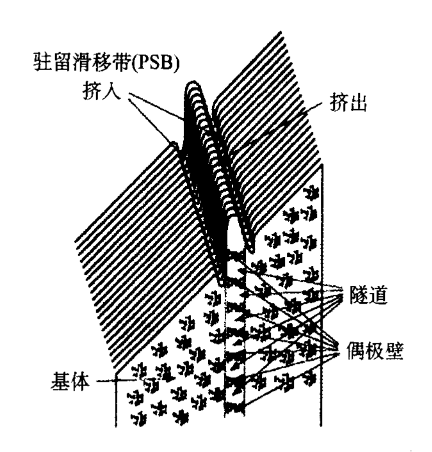
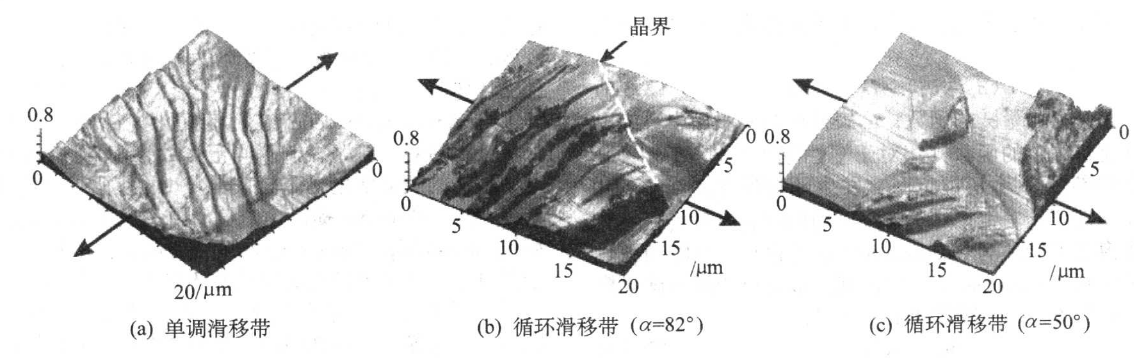


图 2.3-7 驻留滑移带的表面形貌和内部位错形态

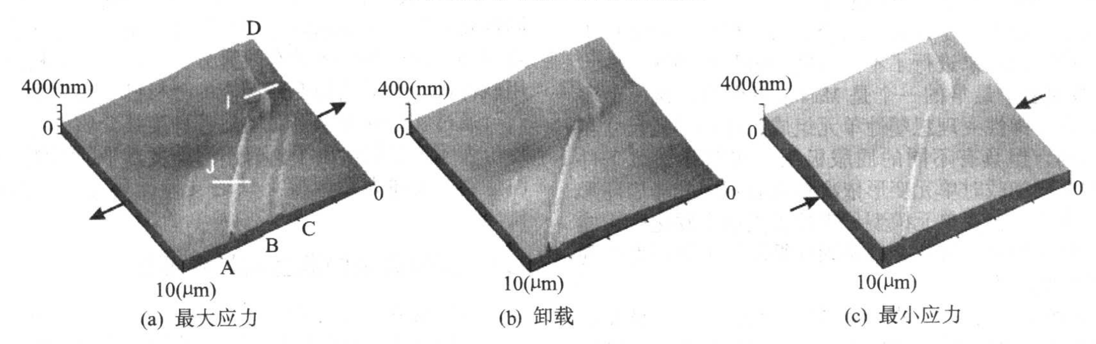
对驻留滑移带的新近观察方法是采用原子力显微镜，这一技术可以很好地定量滑移带的深度与宽度，深度方向精度可达 0.01 nm，宽度方向则达 0.2 nm。图 2.3-8 为在碳钢表面所测的滑移带形貌图，图 2.3-8a 为简单拉伸试样在接近拉伸强度时形成的滑移带，图 2.3-8b 和 c 则是在接近疲劳极限下在相同试样、同样的循环周次（$N = 3.00\times10^5$ 次）下形成的形貌。由此可见单调拉伸和循环载荷下所形成的形貌是很不相同的，单调加载在试样表面上产生几何形状与“楼梯”类似的滑移痕迹。而循环变形的粗糙表面由“峰”和“谷”构成，即所谓的挤出和挤入。这些降低和升高之处是驻留滑移带在自由表面的出口。

驻留滑移带在疲劳过程中的形貌变化也可以容易地通过原子力显微镜测得。图 2.3-9 为对 α-黄铜试样表面在一个循环的最大应力、卸载和最小应力状态下进行观测的结果，箭头方向表示受力方向，位置 I 和 J 可认为是在不同晶粒上的滑移带。滑移带 A 在任何载荷下均可观察到，是疲劳产生的驻留滑移带；而滑移带 B 和 C 则只有在拉应力作用下才明显可见，见图 2.3-9a，并且这时的局部拉应力要超过材料屈服限，这种滑移带属于单调拉伸形成的滑移带。在位置 I 上挤入高度随循环周次的变化如图 2.3-10 所示，尽管测量值不能直接反应裂纹萌生的深度，但仍可看出当裂纹起裂后（$N = 9.1\times10^4$）挤出高度发生急剧的变化。



(a) 单调滑移带　　(b) 循环滑移带 (α=82°)　　(c) 循环滑移带 (α=50°)

图 2.3-8　在碳钢试样表面所测得滑移带形貌
（α 为滑移带与载荷方向间的角度）



(a) 最大应力　　(b) 卸载　　(c) 最小应力

图 2.3-9　α-黄铜试样表面滑移带在一个循环中的变化
（应力 = 240 MPa，$N = 5.2 \times 10^3$）

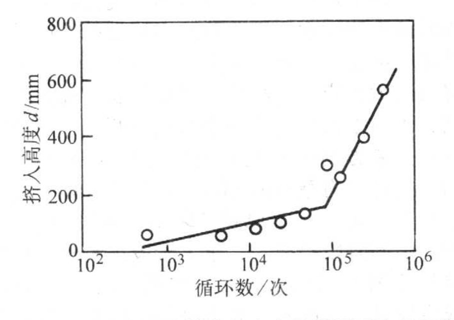


图 2.3-10　驻留滑移带挤入高度随循环周次的变化

现代的滑移带理论都是以位错运动为基础的。微观的塑性变形使得位错或空位在原子点阵中“移动”，可以设想，位错的聚集构成了所谓的滑移带，见图 2.3-7。以 Cu 单晶为例：Cu 在室温下疲劳形成的一个 PSB 是由大约 5 000 个滑移面构成的，沿主柏氏矢量 b 起源的 PSB 是由平行排列的位错梯或位错墙组成的。对于单滑移的 Cu 而言，经室温下疲劳后，位错梯大约 0.1 μm 厚，几十微米深，具有大约 1.3 μm 的平均间距，位错墙被通道分隔。在 PSB 墙中的位错密度为 $10^{15} \sim 10^{16}\ \mathrm{m}^{-2}$ 的量级，在 PSB 通道中较小，大约要小 2～3 倍。由于 PSB 比起周围的基体材料要软得多，在平台区（B 区）中的塑性变形几乎完全由 PSB 提供。虽然晶体表面上的滑移台阶是与 γ_{pl} 成比例形成的，但疲劳加载时驻留滑移带内的位移并不是完全反向的，循环滑移的这个运动不可逆性是变形局部化和疲劳裂纹萌生的主要机制。

虽然已有大量关于位错结构和在 PSB 中变化的文献资料，但迄今人们并未完全了解这些滑移带的真正形成机理。近年来在理论基础方面取得的主要进展是借助于对位错排列的有限截面的稳态考虑，解释了 PSB 中偶极子墙的形成。Neumann 的研究工作表明，Taylor-Nabarro 网络的有限截面（由正负刃型位错的钻石形平面内排列构成）在某些载荷条件下能够转变成 PSB 的偶极子墙结构。另外，Dickson 等人指出，位错环堆垛成规则的网络能产生 PSB 所特有的稳定位错组态。在饱和应力 - 应变曲线的 B 区后期和 C 区内（即 $\gamma_{pl} > \gamma_{pl,BC}$ 时），二次滑移的贡献增加，使迷宫和胞结构逐渐发展，从而代替了 B 区早期阶段的 PSB 结构（迷宫结构由两组正交的位错壁构成，在 Cu 中，迷宫平行于 < 100 > 方向并具有相等的间距：0.75 mm）。

对多晶体 Cu 疲劳后进行的透射电镜观测结果表明，在接近表面和基体晶粒中，存在着仅限于单滑移系内的驻留滑移带。这些驻留滑移带含有与前面讨论的单晶中相类似的位错排列。另一方面，虽然单个 PSB 能横跨单晶的整个横截面，而在多晶体金属中，由于相邻晶粒之间滑移的不协调性，PSB 仅限于各个晶粒中（然而，PSB 有可能会横切小角度的晶粒边界）。当过渡到高塑性应变幅值时，多晶体也呈现出迷宫和胞结构。

(3) 循环变形的连续力学表征

循环受载的工程结构很难在微观分析的基础上进行设计，目前还主要地应用有关循环塑性的连续力学知识。

Bauschinger 效应对于循环塑性的定量模拟是至关重要的。承受了一定量塑性拉伸变形的延性合金，当再受到反向载荷进入压缩时，反复加载时的初始屈服应力值常常低于继续进行拉伸变形的屈服应力值，这个现象即为 Bauschinger 效应。Bauschinger 效应使屈服面发生移动，同时材料常数的改变（如温度变化时）会引起屈服面的扩大或缩小，因此在循环载荷情况下采用合适的强化模型以得到相应本构方程是定量分析的基础。

一般的连续塑性模型具有如下要点：①在一般多轴加载下，提供塑性流变起始准则的屈服条件（即使用 Mises 或 Tresca 屈服条件）；②塑性变形期间屈服条件的改变，以便在模型中包括材料应变硬化的准则（如各向同性或随动硬化律）；③将应力分量与塑性变形速率相联系的流动准则（如协同流变准则）。

屈服表面均匀膨胀（代表应力空间内的屈服条件），但其形状或位移不发生改变，这属于各向同性硬化。如果屈服表面的尺寸和形状不发生变化而只是在外法线方向上移动应

力空间，则发生动态硬化。可由以下关系描述这两种硬化规律：

$$G(\sigma_{ij}-\alpha_{ij})-H(\lambda)=0 \qquad (2.3\text{-}5)$$

式中，G 是应力分量σ_{ij}的函数；α_{ij}表征初始屈服面中心的平移量；H 是标量λ 的函数（相对于塑性应变），是表征屈服表面膨胀的参量。当 H 恒定时，发生随动硬化，当 $\alpha_{ij}=0$ 时，各向同性硬化发生。对于宏观上均匀的金属材料，各向同性硬化模型不能预测 Bauschinger 效应的存在。但随动硬化模型能预测到 Bauschinger 效应的出现。最简单的随动硬化模型是 Prager 和 Ziegler 的线性随动硬化律：

$$d\alpha = d\mu d\varepsilon^{P} \qquad (2.3\text{-}6)$$

继后有 Mroz 和 Armstrong－Frederick 的随动硬化规律，这些随动硬化规律都获得了广泛的应用。

过去几十年中发展了许多连续介质力学模型，对多种工程合金的实验观测结果进行了不同程度的解释和预测。

1）这些模型中最早的一个是 Masing 提出的，该模型将固体视为由许多弹性－理想塑性单元组成。这些单元尺寸相同，平行排列，但具有不同的屈服极限。在循环加载条件下，正向和反向加载时单元变形依次对应着不同的滞后环形状。而且，这个平行亚单元模型导出的各类动态硬化行为能够解释沉淀硬化和弥散硬化金属系列在循环变形期间发生的微观结构的变化。

2）Mroz 和 Iwan 引入了在应力空间中的嵌套屈服表面（称为“加工硬化模量场”）的概念，试图将已知的随动硬化规律推广到疲劳。这个场指应力空间中加工硬化模量为常量的嵌套屈服表面的组态。这一模型中，尽管每一个单独的屈服面服从线性应变硬化规律，但可得到整体上的非线性循环变形。在单轴变形和多轴变形这两种情况下，对于屈服表面的平移加几条判据，则疲劳特征，如 Bauschinger 效应便得到解释。

3）Dafalias 和 Popov 以及 Krieg 提出了循环塑性的双面模型，该模型在应力空间中以边界面包围加载面。建立这些模型是为了解释循环硬化或软化，Bauschinger 效应和循环蠕变（即在具有非零平均应力的应力控制疲劳过程中，在应力－应变曲线上，变形会逐渐地向平均应变水平增加的方向平移动的一些现象）。采用两个参数表征循环变形：①当前加载点相对于应力空间中边界表面的位置；②累积塑性功的量。Moosbrugger 和 McDowell 利用各种各向同性硬化和动态硬化解析表达式对循环塑性的双面模型作了改进。该研究表明，与实验观测相比较，双面模型对于受到非比例疲劳载荷的不锈钢中的循环变形、与速率无关的塑性变形，作出了很好的预测。

4）Armstrong-Frederick 在随动硬化规律中引入了一项记忆项（包括对应变路径的瞬间记忆效果），提出动力恢复模型，这样的随动硬化规律具有非线性的特征。针对棘轮变形的描述是，Chaboche 提出多个随动硬化规律的叠加，这种模型被 Ohno-Wang，Jiang－Sehitoglu，Chen－Jiao 进一步发展用于预测单轴和多轴棘轮效应及循环应力应变滞环。

5）发展了内变量概念统一型本构模型，可用于黏塑性应力应变的描述。在这期间一种不考虑屈服面的内蕴时间本构模型也得到相当大的发展。

6）有限元分析方法的运用。采用 Mises 屈服准则和各向同性硬化规律或动态硬化规律进行了金属合金中和金属基复合材料中的循环变形的有限元分析。将新的本构模型嵌入商用软件进行复杂结构变形性能的分析已开始采用。

通过实验观测结果对上述各种连续介质力学方法进行的评价表明，它们给出了具有不同精度水平的预测。然而，应注意到，上述大多数模型缺乏支持循环变形的微观力学基础。

1.3 疲劳裂纹的萌生与扩展理论

（1）疲劳裂纹的萌生

前面已述及驻留滑移带的形成和变形局部化的过程。驻留滑移带形成后，挤入和挤出逐渐加剧，表面粗糙度增加，通过原子力显微镜对驻留滑移带挤出高度的测量，可以知道裂纹萌生时的循环周次，因此驻留滑移带的发展过程也可看作是裂纹萌生的过程。裂纹萌生以后，在延性较好的材料中首先沿接近最大切应力的晶体学平面扩展，称为裂纹扩展的第Ⅰ阶段，当微裂纹扩展到一个晶粒或两三个晶粒的深度以后，裂纹的扩展方向由开始时与应力成接近 45°角的方向，逐渐转向与拉伸应力垂直的方向，这时便可认为进入第Ⅱ阶段的裂纹扩展，它不再有结晶学特性。图 2.3-11 表示疲劳裂纹扩展的不同阶段及模式。第Ⅰ阶段过渡到第Ⅱ阶段所对应的裂纹长度的影响因素很多，主要与材料及加载条件有关，但很少超过几百微米，通常是几个晶粒尺寸，所以第Ⅰ阶段疲劳裂纹也常称为微裂纹，而把第Ⅱ阶段疲劳裂纹称为宏观裂纹。

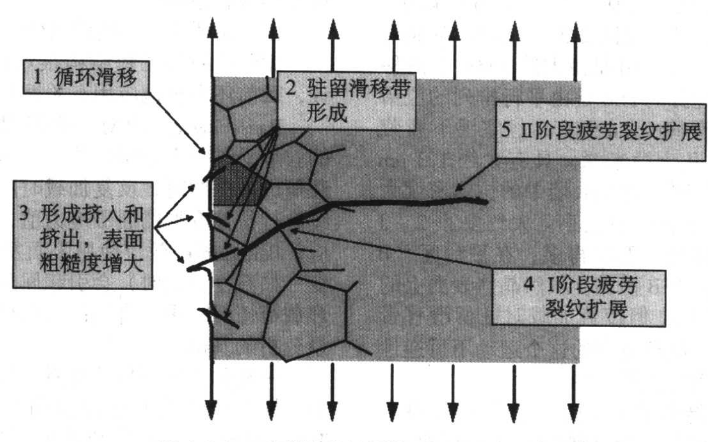


图 2.3-11　疲劳裂纹扩展的不同阶段及模式

纯金属和单相金属的疲劳裂纹萌生方式多为滑移带开裂。密排六方晶系因滑移带较少，滑移困难，孪晶变形较为常见。如在锌中除了形成滑移带之外还有孪晶形成，铋晶体中则仅出现孪晶。在某些其他金属，如锆、锑、铜、锌、金和铁中都有孪晶界开裂出现。多晶体金属的孪晶界和晶界都是疲劳裂纹容易萌生的区域。

有实验表明，疲劳裂纹附近的狭窄区域内有密集的滑移痕迹，这说明萌生于晶界上的疲劳裂纹是晶体发生大量滑移的结果；滑移面的领先位错在晶界上受阻，由此形成位错塞积。位错的塞积在晶界处造成应力集中，当此应力峰值达到



某临界值时便引起晶界开裂。材料的晶粒尺寸越大，晶粒内可能形成的位错塞积就越长，晶界上的应变量也越大，更易形成疲劳裂纹。因此，细化晶粒、减小滑移带长度可延长裂纹萌生寿命或不萌生裂纹。

一般说来，室温下裂纹多为穿晶，裂纹或在滑移带上萌生，或在孪晶界面上萌生，而在高温下则往往由穿晶变晶间。在高应力幅下，滑移在纯表面上的分布几乎是均匀的。纯表面的位移可以很大。在晶界与表面交界处，垂直于表面的位移很小，从而在该处产生了深的挤入槽，造成了很大的应力集中。因此，在高幅载荷下，包括纯铝、铜、黄铜和低碳钢等许多金属的疲劳裂纹都由晶界上萌生。晶间裂纹多萌生于与最大切应力方向相近的晶界上，或相邻晶粒位向差较大的晶界上。

在工业上使用的许多金属材料，都不同程度地存在各种非金属夹杂物，此外，为了强化金属材料往往使材料中形成第二相——强化相（如弥散状或大颗粒状的强化相）。这些夹杂物和强化相与基体相交的界面也能成为疲劳裂纹优先萌生的部位。在高强度合金中，硬度高于基体的粗大夹杂物和其他第二相质点的存在，对裂纹萌生起着承受作用。这些材料的屈服强度一般很高，只有在很高的应力幅下才能产生滑移带。但是，由于在夹杂物或第二相质点处产生了很高的应力集中，从而在较低的基体界面上萌生裂纹，或由于夹杂物或脆性第二相的断裂导致裂纹萌生。

从第Ⅰ阶段向第Ⅱ阶段的转变，一般认为是内部晶粒难以滑移造成的。当裂纹端部内由约束少的表面晶粒进入金属内部时，因内部晶粒各向都受约束，滑移受到强烈抑制，从而使裂纹由开始的剪切扩展方式转变为拉伸扩展方式。实际上，从第Ⅰ阶段向第Ⅱ阶段的转变位置，往往是在显微结构的不连续处。这种转变的发生，完全是由裂纹尖端的应力状态决定的。

由第Ⅰ阶段向第Ⅱ阶段转变的裂纹长度，取决于材料和应力幅，一般不超过十分之几毫米。仅在某些高强度镍基合金中，转变时的裂纹长度可以超过几毫米，甚至完全不发生转变，而由高强度合金夹杂物处萌生的裂纹，转变时的裂纹长度仅为几微米，应力幅越低，转变时的裂纹长度越长。对于光滑试样，由于第Ⅰ阶段的裂纹扩展速率远比第Ⅱ阶段为低，因此消耗在第Ⅰ阶段的循环数比第Ⅱ阶段要多得多。对于带缺口或预裂纹的试样，则情况完全相反，第Ⅰ阶段裂纹扩展几乎可以忽略不计。第Ⅰ阶段裂纹扩展受切应力控制，第Ⅱ阶段裂纹扩展受正应力控制。在室温无腐蚀介质情况下，裂纹扩展多为穿晶的，在高温或有腐蚀介质情况下则变为沿晶的。

第Ⅰ阶段的裂纹扩展，在断口上一般并不留下任何痕迹，第Ⅱ阶段裂纹扩展则常常留下"条带"的显微特征。在韧性特别好的金属如铝和不锈钢中，这种特征更为明显。这种微观条带一般称为疲劳条带。

实际上，裂纹萌生阶段和裂纹扩展阶段很难划分开来。这完全以人们所采用的检测仪器能否观察到裂纹为转移，即取决于所用检测仪器的分辨率。从疲劳机制的角度，目前是以电子显微镜为准。但这一定义在工程上使用很不方便，因此在工程应用中又提出了"裂纹形成"的概念。裂纹形成一般定义为形成一条肉眼可见的宏观裂纹，此宏观裂纹的长度一般取为 0.25 ~ 1 mm。

采用断裂力学方法，目前已对疲劳裂纹的扩展进行了广泛的研究，对于长疲劳裂纹的扩展已经形成了工程上实用的预测方法，但是对于短（小）裂纹的应变疲劳裂纹扩展的预测仍有待深入研究。

(2) 基于断裂力学的疲劳裂纹扩展理论

最早的疲劳裂纹扩展速率与断裂力学参量的关系是 Paris 和 Erdogan 提出的 da/dN 与应力强度因子范围 ΔK 的关系，一般称为 Paris 公式：

$$\frac{da}{dN} = A\ (\Delta K)^m \qquad (2.3\text{-}7)$$

式中，A 和 m 为试验确定的材料常数。大量的试验证实，该式在一定的裂纹扩展速率范围内适用，对于大多数金属材料，该范围为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mm/周次。如将 da/dN 对 ΔK 作图，则完整的 $\lg(da/dN) - \lg\Delta K$ 曲线呈 S 形，如图 2.3-12 所示，曲线可以分为 A、B、C 三区，其上部边界为 K_{Ic} 或 K_c（平面应变或平面应力断裂韧度），下部边界为裂纹扩展门槛应力强度因子 ΔK_{th}。

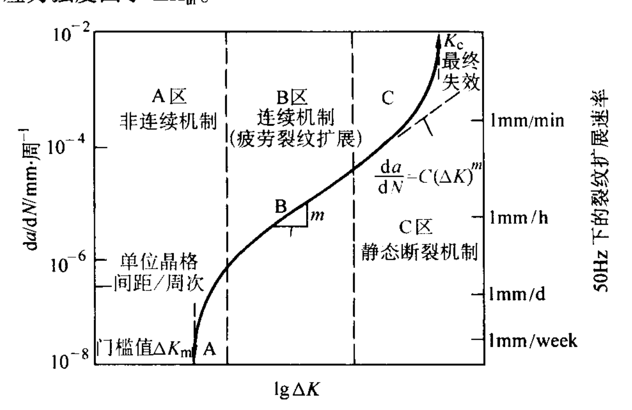


图 2.3-12　疲劳裂纹扩展速率和应力强度因子幅的关系示意图

ΔK 较高时（C 区），式（2.3-7）低估了裂纹扩展；ΔK 较低时（A 区），式（2.3-7）高估了裂纹扩展。曲线的形状受 K_{Ic}（或 K_c）以及 ΔK_{th} 的强烈影响，例如，某些低韧性材料，B 区很窄甚至完全消失；而在腐蚀介质下的某些高强度钢，根本就不存在明确定义的门槛值。A 区裂纹为非连续的扩展机制，裂纹的扩展受显微组织、平均应力、环境介质的强烈影响；B 区裂纹为连续的条纹扩展机制，扩展速率受显微组织、平均应力及试样厚度等因素的影响相对较小，但对某些腐蚀介质、平均应力和频率的组合可能十分敏感；C 区出现静断型断裂方式，受显微组织、平均应力、试样厚度影响大，但对环境不敏感。

试验表明，对于钢铁材料，当屈服点为 210 ~ 2 070 MPa 时，式（2.3-7）的指数 $m = 2 \sim 4$。考虑到试验结果的分散性，各种钢铁材料疲劳裂纹扩展速率保守的估算方程为：

铁素体-珠光体钢

$$\frac{da}{dN} = 6.9 \times 10^{-12}\ (\Delta K)^3 \qquad (2.3\text{-}8)$$

淬火回火钢

$$\frac{da}{dN} = 1.35 \times 10^{-10}\ (\Delta K)^{2.25} \qquad (2.3\text{-}9)$$

奥氏体不锈钢

$$\frac{da}{dN} = 5.6 \times 10^{-12}\ (\Delta K)^{3.26} \qquad (2.3\text{-}10)$$

式中，da/dN 的单位为 m/周；ΔK 的单位为 $MPa \cdot m^{1/2}$。

与钢铁材料相比，铝合金疲劳裂纹扩展速率分散度大。钢与其他类型材料疲劳裂纹扩展速率比较如图 2.3-13 所示。

图 2.3-12 的 A 区表明，当 ΔK 降低到临界值 ΔK_{th} 时，疲劳裂纹停止扩展或者用实验难以观察到裂纹扩展。通常规定经 10^7 循环周次观察不到裂纹扩展的最大应力强度因子范围 ΔK 为疲劳裂纹扩展门槛应力强度因子 ΔK_{th}，常用的裂纹监测技术精度为 0.1 mm，则达到 ΔK_{th} 时相应的裂纹扩展速率为 $da/dN \leqslant 10^{-11}$ m/周次。

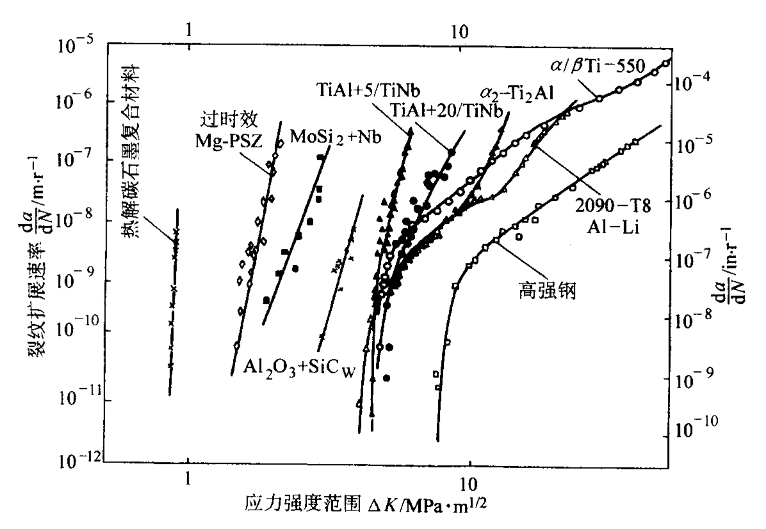


图 2.3-13 金属、金属间化合物、陶瓷、碳等材料的疲劳裂纹扩展速率的比较

多种因素可以影响疲劳门槛值，很明显的是应力比 R $(=K_{min}/K_{max})$ 的影响，当 $R>0$ 时，R 对 ΔK_{th} 的影响可用下述公式近似估计：

$$\Delta K_{th(R)}=\Delta K_{th(R=C)}(1-R)^{\gamma} \qquad (2.3\text{-}11)$$

式中，γ 为试验确定的材料常数。R 对 ΔK_{th} 的影响在真空中明显减小甚至完全消失。

对于低强度钢和奥氏体不锈钢，ΔK_{th} 随晶粒度增大而增大，而高强度钢的 ΔK_{th} 与奥氏体晶粒度无关，因为前者的断裂单元为奥氏体晶粒，后者的断裂单元为马氏体板条束。ΔK_{th} 一般随强度的升高而降低，但也有例外，中碳钢 45Cr 和高碳钢 T12 的 ΔK_{th} 随回火温度（即强度）的变化存在一个极大值，马氏体与铁素体复相组织的中、低碳钢，其疲劳门槛值不仅取决于强度，也取决于两相的相对量。

另一方面，在裂纹扩展的 C 区，亦即当循环载荷的最大应力强度因子 K_{max} 接近材料的断裂韧度，适用于中速扩展区的 Paris 公式往往低估裂纹的扩展速率，即式（2.3-7）不再能用来描述疲劳裂纹的扩展。研究表明，当 $K_{max}>(0.5\sim0.7)K_c$（或 K_{Ic}）时，静断机制（微观解理、晶界分离和微孔粗化）开始出现或显著增多，部分地或完全取代 B 区的条纹机制，疲劳条纹受 ΔK 的控制，而静断裂则由 K_{max} 所决定。因此，在疲劳裂纹扩展的 C 区，da/dN 需要由 ΔK 和 K_{max} 两个参量来描述。图 2.3-14 给出了 ΔK 和 K_{max} 对低合金钢 da/dN 的影响，ΔK 小于 40 MPa·m$^{1/2}$ 时，K_{max} 对疲劳裂纹的扩展基本上没有影响，其扩展速率由 ΔK 单值地决定，裂纹以连续的条纹机制扩展；当 ΔK 大于 40 MPa·m$^{1/2}$ 时，随 ΔK 增大，K_{max} 的影响急剧增大，疲劳裂纹的扩展逐步由条纹机制过渡到微孔粗化机制。

对于 K_{Ic} 较低的脆性材料，即使在 B 区，疲劳裂纹也不以全部条纹机制扩展，往往伴随有静断型断裂方式的出现，从而使裂纹扩展加速。为了反映 K_{max}、K_c 和 ΔK 对疲劳裂纹扩展行为的影响，Forman 提出了一个被广泛接受的表达式

$$\frac{da}{dN}=\frac{A'\Delta K^{m'}}{(1-R)\ K_c-\Delta K} \qquad (2.3\text{-}12)$$

式中，A' 和 m' 为试验确定的材料常数；K_c 为断裂韧度。

1.4 疲劳短裂纹扩展理论

对于材料表面技术而言，疲劳短裂纹扩展理论的研究更具有实际意义，因为，如 3.1.2 所述，材料在循环载荷作用

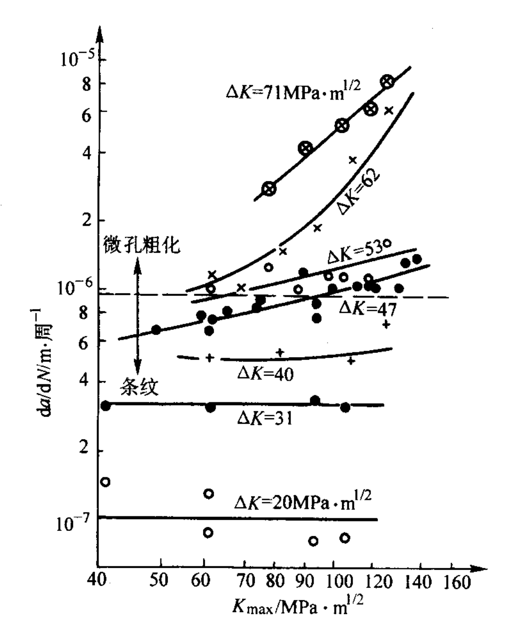


图 2.3-14 ΔK 和 K_{max} 对低合金钢 da/dN 的影响

下可以在光滑表面的滑移带上萌生，或在孪晶界启裂，亦或在多晶体金属的晶界处启裂。

在材料的宏观缺陷处也同样会萌生裂纹。材料中包含宏观缺陷，例如微孔、熔渣、氧化层、夹渣（铸铁或铝合金、高强度钢），这些缺陷加速了裂纹萌生。同时，缺陷产生的应力场也对裂纹的早期扩展产生显著作用，但当循环载荷与疲劳极限接近时，裂纹扩展一旦超出应力集中区，则可能停止扩展。裂纹从宏观缺陷处的萌生过程与从光滑表面的萌生没有显著不同，但是，缺陷的尖端部位的局部应力则必须加以考虑。在缺陷的端部，导致疲劳裂纹萌生的局部应力的分散性要比光滑试样的大，这是因为缺陷端部的晶粒尺寸和取向往往有很大不同。对特别小的缺口，应力梯度亦会影响疲劳裂纹的萌生。

构件或试件上裂纹的扩展寿命在整个疲劳寿命中常常是决定性的阶段，断裂力学的应用促进了疲劳裂纹扩展研究。当塑性区显著小于裂纹尺寸或承载构件尺寸情况下，线弹性断裂力学很好地描述了在各向同性材料中长裂纹尖端的应力应变场。在含大裂纹弹塑性载荷情况下，可以应用全面屈服断裂力学。但是由于结构材料是由大量的各向异性晶体组成，当裂纹尺寸接近显微组织特征尺寸时，例如晶粒尺寸，



断裂力学方法就不尽适用了。

短裂纹扩展速率的不规则性是 Pearson 在铝合金中观察到的。此后出现了大量的试验研究和理论分析。Suresh 和 Ritchie 在早期的文献综述中将短裂纹分为"物理小裂纹"（小于 1 mm)、"机械小裂纹"（小于塑性区尺寸)、"微结构小裂纹"（小于或相当于材料显微组织特征尺寸）和"化学小裂纹"（由于环境影响生长的裂纹)。McClung 等和 McDowell 区别"小"裂纹和"短"裂纹的准则是微观组织特征尺寸。然而，一般情况下，"小"裂纹和"短"裂纹的表述是等效的。不过，裂纹前端形状是一个重要的影响参数。

按照微结构小裂纹的定义，在材料晶内或单晶体内形成的任何自然裂纹是小裂纹（或短裂纹)。裂纹扩展一般分成两个阶段。"Ⅰ阶段"裂纹沿微裂纹成核的主滑移平面扩展，"Ⅱ阶段"裂纹在垂直于应力轴平面扩展。在单滑移导向单晶体内，裂纹沿主滑移平面扩展直至次滑移系激活。多晶体内，裂纹扩展向"Ⅱ阶段"转换开始得很早，并受到环境的影响。

目前已知的短裂纹扩展机理还很有限。在单晶体的单滑移中，裂纹起始于主滑移平面，并在此平面继续扩展，直至次滑移系出现。单晶体内Ⅰ阶段裂纹扩展机理目前还未完全清楚。已提出的机理是环境引起滑移－未滑移（slip－unslip)，伴随部分新表面修补，类似于驻留滑移带"挤出"中的裂纹成核。在单晶体双滑移情况下，Neumann 提出并实验验证了裂纹尖端塑性钝化模型，认为双滑移系对裂纹尖端的瞬时作用导致裂纹扩展。

Rieux 等人有关晶粒方向对裂纹扩展速率和应力强度门槛值影响的实验表明在 f.c.c. 单晶体 {100} 平面和 <001> 方向，以及 {110} 平面和 <001> 方向上裂纹易于扩展。而沿 {111} 平面裂纹扩展需要更大的应力强度。这一发现对于研究多晶体早期裂纹扩展机理是很重要的。

Blochwitz 和 Richet 对 316L 多晶体不锈钢短裂纹早期裂纹路径分析表明，在面心立方晶体中裂纹沿 {111} 滑移平面成核，扩展沿 {110} 和 {100} 平面。裂纹在一个大的表面晶粒沿驻留滑移带或孪生晶界成核，例如晶体中的 {111} 晶面。当裂纹到达晶界，相邻晶界的两个可能滑移系激活，裂纹沿相邻晶界 {110} 或 {100} 平面前进，该平面近似垂直于载荷轴向（一般为主应力方向)。只有当相邻晶界沿单向滑移，裂纹才可能沿 {111} 平面前进。

所有相邻晶粒上的裂纹扩展应当是相关联的，这样裂纹前沿才是惟一的。这可能引起裂纹在某些平面的扩展停顿，最前面的裂纹在较不利的平面和方向上扩展而出现折点，导致在断口上的二次分支裂纹。迄今，人们只分析过裂纹路径的表面痕迹。在多晶体上的研究发现和以前单晶体的结果都表明裂纹深度扩展大多为沿低指数晶界平面穿晶。Numann 模型因此也可应用于多晶体材料的裂纹扩展。在非常低的裂纹扩展速率下，裂纹沿 {111} 滑移平面扩展也是可能的。

如果产生高密度表面裂纹（如在高弹塑性载荷幅值下)，表面裂纹可与扩展裂纹相连，从而强化了表面上的扩展。然而，裂纹前行主要由深度扩展控制，成核表面小裂纹与扩展中的主裂纹的连体在大多数情况下作用很小。

在小晶粒尺寸低强度材料中，存在循环应变高度局部化的情况，此时裂纹能够萌生但不扩展。循环塑性应变集中至 1 个或 2 个驻留滑移带上，或者在孪生晶界上，在此Ⅰ型裂纹沿主滑移平面成核，裂纹本身不能产生明显的塑性区。仅当外加应力在相邻晶界产生足够应变而引起双滑移，裂纹才可能沿低指数晶面扩展。如果这一条件不满足，裂纹不扩展。如果均匀应力场下成核的裂纹不再进一步扩展，那么，在常塑性应变幅载荷下，便达到真正的疲劳极限。

在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢焊缝金属中，Zhao 等观察到高密度微观结构短裂纹（MSCs）萌生于材料局部高塑性区域的最弱元素——δ 铁素体与奥氏体基质的界面，塑性区尺度远大于微裂纹尺度本身。MSC 阶段，萌生后的群体微裂纹各自沿界面或切入基质不规则扩展，并伴有新微裂纹的萌生与扩展，直到冲出材料的最大微观结构障碍尺度——焊缝金属柱状晶中相邻富 δ 铁素体带间距离（约 40 μm）的约束。此时，若干微裂纹参与合并形成一条主导短裂纹而进入物理短裂纹（PSC）阶段。PSC 阶段，主导短裂纹逐渐摆脱微观结构约束，其裂尖离开局部高塑性区，受到前沿及附近微裂纹的影响，并与个别微裂纹发生合并加速扩展。其间，几乎没有新裂纹萌生，主导短裂纹的主导作用被逐渐建立起来，其裂尖也逐渐建立起自己的微塑性区，直到尺度达到 0.5～1 mm，进入宏观长裂纹阶段。多试样的比较观察表明，演化进程中局部短裂纹行为的差异，与材料宏观循环应力－应变的差异具有一致性，由此进一步反映出材料疲劳寿命的差异。整个过程具有不可逆的耗损演化特征，没有理论上的微裂纹数量与尺度守恒性。从局部性、演化性和交互作用性的角度，宜用"有效短裂纹"、"主导有效短裂纹"和"有效短裂纹密度"的概念来表征短裂纹行为，这被称为"有效短裂纹准则"。

短裂纹沿晶面扩展可在单晶体内研究。锐角技术或剖面技术可以揭示裂纹的扩展。Blochwiz 采用剖面技术测量疲劳寿命各阶段微裂纹的密度与深度。在单滑移为主的单晶体镍中，全部裂纹处于扩展Ⅰ阶段，并得到裂纹扩展速率定量数据。裂纹扩展速率与小裂纹的深度成正比，与大裂纹深度的平方成正比。

将大部分结构材料短裂纹扩展实验数据与长裂纹曲线在应力强度因子和裂纹扩展速率图中进行了比较。尽管正确的物理意义已经不存在，短裂纹应力强度因子计算依然采用与长裂纹相同的方法。事实上，短裂纹前端的应力应变场不同于在各向同性连续体中应用断裂力学计算的结果。因此，在 $da/dN-\Delta K$ 图中，短裂纹的扩展速率高于长裂纹，分散性更高，并且在低于长裂纹门槛值下扩展。图 2.3-15 给出了各种短裂纹在多晶体材料中裂纹扩展速率与应力强度因子的关系。各裂纹扩展速率波动较大，某些裂纹甚至停止扩展。不过，如果选择一个比表面裂纹尺寸更有代表性的参数，比如裂纹的面积，可能关联效果会更好，只是裂纹的面积会难以估算。

短裂纹扩展速率与应力强度因子无明确的函数关系。即使在相同应力强度因子情况下，如果应力幅值较高则扩展速率也较高。只有当裂纹长度相对较大时，裂纹扩展速率才接近长裂纹的主曲线。

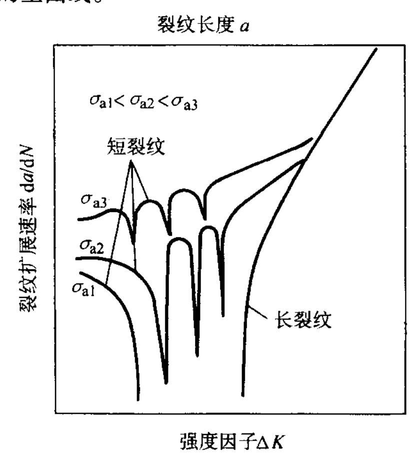


图 2.3-15 在多晶体材料中短裂纹疲劳扩展速率与应力强度因子的关系

Miller和他的合作者对短裂纹进行了较深入的研究。Miller提出在裂纹扩展早期应用显微组织断裂力学（MFM），中间阶段应用弹塑性断裂力学（EPFM），长裂纹、小应力情况下应用线弹性断裂力学（LFEM）。显微断裂力学考虑材料的真实结构，显微特征尺寸 d，如晶粒尺寸。在显微组织断裂力学和弹塑性断裂力学中，剪应变应力强度因子 $\Delta\gamma$ 认为是裂纹扩展驱动力。各种情况下，裂纹扩展方程如下：

MFM

$$\frac{da}{dN}=A\Delta\gamma^{\alpha}(d-a) \tag{2.3-13}$$

EPFM

$$\frac{da}{dN}=B\Delta\gamma^{\beta}a-D \tag{2.3-14}$$

LEFM

$$\frac{da}{dN}=C(\Delta\gamma\sqrt{\pi a})^{n} \tag{2.3-15}$$

式中，a 为裂纹长度；d 为晶粒尺寸；A，B，C，D，α，β 和 n 为常数，D 表示在 EPFM 下裂纹扩展门槛条件。

Nishitani 等和 Murakami 等采用光滑试样或带小孔光滑试样，广泛研究了低合金钢自然短裂纹扩展动力学。裂纹萌生于滑移带或非常小的表面缺陷并在常应力幅下扩展。许多材料小裂纹扩展速率可用简单公式描述：

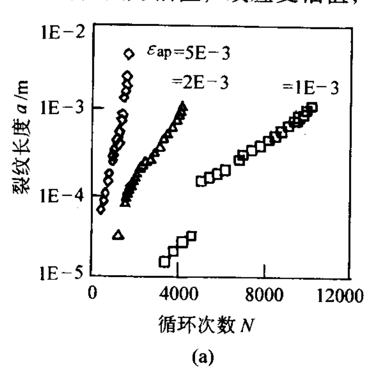
$$\frac{da}{dN}=H\sigma_{a}^{h}a \tag{2.3-16}$$

式中，H 和 h 为常数，h 近似等于 8。对等式（2.3-16）积分可得到裂纹扩展速率对数正比于循环次数。本定律的有效性通过许多材料实验得到验证。

短裂纹扩展的真实规律可以在完善的实验条件下通过试验得到，需有均匀应力和应变场，应力幅值，或应变幅值，或塑性应变幅值应当保持恒定。对光滑圆柱试样，与高周或低周疲劳试样相同，在循环载荷作用下，“自然”裂纹萌生和扩展。原始的浅裂纹很快达到半圆形状。更确切些，纵横比，即裂纹深度 a 与裂纹半长 c 之比，接近 $a/c=0.9$。在短裂纹情况下，半椭圆裂纹可以非常近似地看作半圆裂纹，因此可以用单一量 a 作为特征参量，a 等于半圆的半径。由于在推拉载荷情况下，避免了应力梯度作用，深度扩展控制了扩展动力学。

Vasek 和 Polak 在工业纯铁弹塑性等应变幅值循环下，测量了裂纹密度和表面裂纹长度分布。裂纹密度在疲劳寿命的中期达到最大，之后由于裂纹连接，密度明显降低。然而，主裂纹扩展速率不会由于其他表面裂纹的出现受到实质影响。Bataille 和 Magnin 研究了 316L 和低碳钢高幅值下圆柱试样短裂纹扩展。他们认为裂纹相互作用控制裂纹的扩展。他们分出 3 类裂纹。Ⅰ型裂纹在 1 个晶粒上延长，Ⅱ型裂纹在两相邻晶粒上延长，Ⅲ型裂纹在表面上 3 个或更多相邻晶粒延长。3 种类型的裂纹演化均有报道。Stolarz 还指出即使高密度萌生裂纹出现，半圆裂纹深度扩展仍然是控制裂纹扩展的动力，已有裂纹的连接不是很重要。

这一发现与 Vasek 等，Obrtlik 等在 316L 塑性应变控制，轴对称拉压载荷下短裂纹扩展实验结果一致。当多裂纹成核，在扩展中相互作用，“等效裂纹”的概念证明是有用的。“等效”裂纹不必是一条物理裂纹，而是在均匀应力区域里，其长度等于全部裂纹中最大长度的一条。图 2.3-16 给出了常塑性应变控制下，双相钢裂纹长度与循环次数的关系。裂纹扩展动力学分析表明裂纹长度的对数值正比于循环次数，扩展速率正比于裂纹长度。



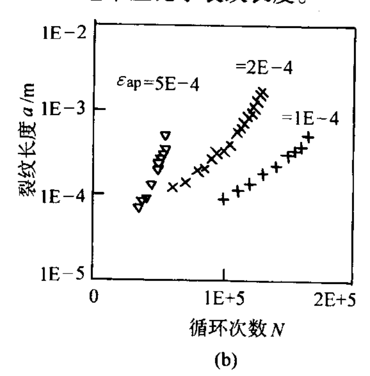


图 2.3-16 恒塑性应变幅下双相钢裂纹长度与循环次数的关系

裂纹扩展速率与裂纹长度的关系在恒塑性应变幅循环下的形式如下

$$\frac{da}{dN}=k_{g}a \tag{2.3-17}$$

式中，k_g 为裂纹扩展系数，表征短裂纹扩展的量纲为 1 的参数，为塑性应变幅函数。不同塑性应变幅下短裂纹扩展研究认为由塑性应变幅确定裂纹扩展系数。根据 Obrtlik 等的数据，对双相奥氏体-铁素体不锈钢，此关系见图 2.3-17。实验数据与幂定律拟合得非常好。

$$k_{g}=k_{g0}\varepsilon_{ap}^{d} \tag{2.3-18}$$

式中，k_{g0}和 d 为材料常数。式（2.3-18）采用最小二乘法拟合。

类似的结果在多晶铜、316L 钢常塑性应变幅下和碳钢常应力幅下均可得到。

在常幅载荷下疲劳断裂的必要条件是一个或几个裂纹的萌生，短裂纹的扩展，加速扩展，直至突然断裂。对于大多数材料，在通常载荷条件下，裂纹成核的周期不大于疲劳寿命的 5%～20%。从图 2.3-18 双相钢裂纹长度与循环次数的关系可见，裂纹成核少于 20% 的总疲劳寿命。光滑试样寿命的大部分用于短裂纹的扩展。

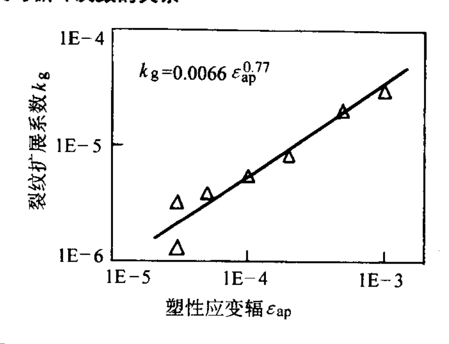


图 2.3-17 316L 钢裂纹扩展系数与塑性应变幅的关系

当裂纹扩展，裂纹尖端塑性区变得更大，循环塑性应变促使裂纹前行。循环区域由于循环塑性应变引起的扩展速率一般采用断裂力学估算。在没有门槛值条件下，长裂纹扩展定律使用 Paris 定律：



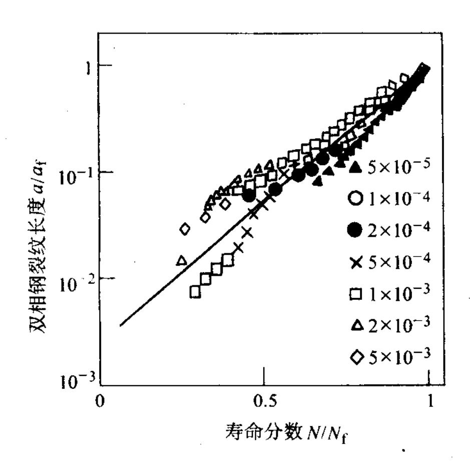


图 2.3-18 双相钢中裂纹长度与寿命分数的关系

$$\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}N}\right)_l = \nu_0\left(\frac{K_a}{K_{a0}}\right)^\beta \qquad (2.3\text{-}19)$$

式中，K_a 为应力强度幅；β，ν_0，K_{a0} 为 Paris 定律的简单参数。

总裂纹扩展速率近似估算即为短裂纹扩展速率与长裂纹扩展速率之和，因此裂纹扩展方程的广义形式如下：

$$\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}N} = k_g(\varepsilon_{ap})a + \nu_0\left(\frac{K_a}{K_{a0}}\right)^\beta \qquad (2.3\text{-}20)$$

式中，$k_g(\varepsilon_{ap})$是根据方程式（2.3-18）塑性应变幅得到的裂纹扩展系数；K_a 为应力强度因子幅；β，ν_0，K_{a0}为 Paris 定律的简单参数。在总体屈服条件作用下，方程（2.3-20）中的第二项可由 J 积分近似表达。

1.5 非金属材料的疲劳

（1）陶瓷材料的疲劳

陶瓷材料是由具有离子键或共价键的晶粒构成的多晶烧结体，新型结构陶瓷材料包括碳化硅、氮化硅、氧化铝及氧化铅等。其物质结构决定了它们具有耐高温、耐磨损、耐氧化和腐蚀、密度小等诸多优良特性，因此在现代工业中具有广阔应用前景。特别是近年来，随着陶瓷韧化及复合技术的发展，高性能陶瓷材料制成的结构部件已被应用于承受交变载荷的场合，评价这些部件的疲劳性能，预测其寿命对于部件设计和材料改进均十分重要。

对于陶瓷材料中是否存在循环疲劳这一问题，长期以来人们一直有着不同的看法。20 世纪 70 年代中期的研究发现，循环载荷下会出现裂纹的亚临界扩展。但当时普遍认为这并不是由交变载荷所引起，而是由环境介质对裂尖的腐蚀造成的，即认为其实质上是静疲劳过程。根据以往对金属材料的研究，塑性变形对材料的疲劳起着十分重要的作用，加载时塑性变形使疲劳裂纹尖端钝化，从而可以阻止裂纹的进一步扩展；而卸载时塑性变形使裂纹尖端重新尖锐化，为下一循环载荷下的裂纹扩展做好了准备。但是陶瓷材料的物质结构决定了材料中很难有位错运动，缺乏宏观塑性变形能力，因此一般认为陶瓷材料无循环疲劳可言。同时以前的一些实验结果也倾向于静疲劳的观点。例如陶瓷材料在循环载荷作用下的寿命与在恒定载荷（其值等于循环载荷最大值）作用下的寿命大致相当，循环载荷下的裂纹扩展速率不依赖于载荷频率等。因此，虽然有些学者认为陶瓷材料中存在循环疲劳，但静疲劳观点一直占据上风。最近几年，人们发现了越来越多的陶瓷材料循环疲劳的特征，并且在真空条件下观察到了疲劳裂纹的稳定扩展，这就排除了环境因素的作用，从而确认循环载荷会造成陶瓷材料的疲劳。

陶瓷材料的静疲劳是人们较早认识到的一种陶瓷材料的失效形式。一般认为，陶瓷材料产生静疲劳破坏的主要原因是材料内的慢速裂纹长大。在恒定应力的作用下，材料中逐渐出现微裂纹，随着时间的延长，微裂纹缓慢长大，当其长度达到临界尺寸时材料发生失稳破坏。

研究表明，陶瓷材料中的慢速裂纹长大实际上是一个应力腐蚀过程，这和弹性接触状态下发生的磨损过程是类似的。空气中的水分及其他腐蚀介质不断地对应力作用下的材料微裂纹进行腐蚀，降低了裂尖区域的断裂抗力，从而使得微裂纹在低于材料强度的应力作用下逐渐长大。作用于微裂纹的应力强度因子与微裂纹长大速率之间的关系可用图 2.3-19 表示。由图可知，当裂纹尖端应力强度因子 K_I 大于产生应力腐蚀的临界值 K_{I0} 时，裂纹开始扩展。随着应力强度因子由小到大的变化，裂纹扩展速度可分为三个阶段，在不同的阶段扩展由不同的因素所控制，因而扩展速度不同。第一阶段为起始扩展阶段，这一阶段中裂纹扩展速度依赖于环境介质与应力强度因子的共同作用。第二阶段为稳定扩展阶段，水分等腐蚀介质的扩散速度控制了此阶段的裂纹扩展速度，因而扩展速度变成与应力强度因子无关的恒定值。第三阶段为加速扩展阶段，裂纹扩展速度强烈地依赖于应力强度因子，而与环境介质关系不大。由于裂纹的长大，裂尖的应力强度因子不断增加，当 K_I 达到材料的断裂韧度及 K_{Ic} 时，裂纹失稳扩展而导致材料断裂。

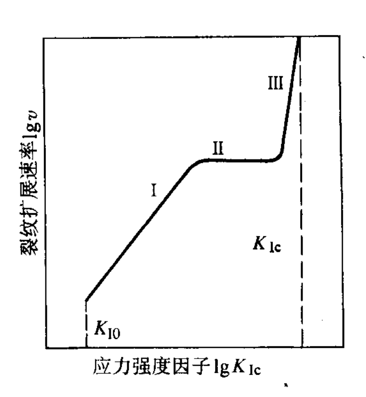


图 2.3-19 静疲劳微裂纹长大速率与应力强度因子之间的关系

裂纹扩展第一阶段中的 v-K_I 关系通常可用式（2.3-21）表示：

$$v = A(K_I/K_{Ic})^n \qquad (2.3\text{-}21)$$

式中，A，n 为材料常数，n 又称为应力腐蚀指数，是表征陶瓷材料静疲劳特性的重要参数，其值一般很大，且分布范围宽，可以从玻璃的 10～20 至非氧化物陶瓷的 100 以上。

自 1986 年以来，大量的研究表明，循环载荷对陶瓷材料造成附加损伤。对于 Al_2O_3、MgO、Si_3N_4、SiC 等非相变增韧陶瓷而言，这种附加损伤较小。对于相变增韧 ZrO_2 陶瓷，由于循环应力引起的附加损伤比较严重，存在明显的循环应力疲劳效应（如图 2.3-20）。

实际上，在循环载荷作用下任何材料都将出现损伤，只是损伤的具体表现形式和程度有所不同。只要在裂纹尖端的过程区内，材料在卸载时的行为不同于加载时的行为，就会产生不可逆的损伤。这种不可逆的损伤如同金属疲劳中不可逆的滑移一样，将耗散部分能量，产生循环载荷效应。事实上，陶瓷材料中也存在着一些非弹性的变形机制，如形成微裂纹、产生相变，以及晶须或纤维复合材料中基体与增强物之间的摩擦滑动和界面脱开等。这些变形机制的存在一方面造成材料中的不可逆损伤，另一方面使得材料表现出阻力曲线（R 曲线）特性，即在裂纹扩展初期，裂尖的屏蔽效应随裂纹的长大而增加，只有不断增大裂尖的应力强度因子，才

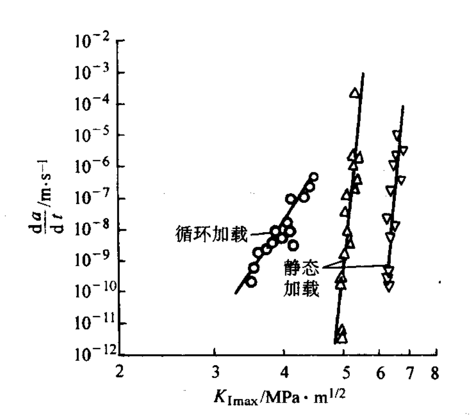


图 2.3-20 PSZ(MgO)材料循环疲劳与静疲劳 $da/dt - K_{Imax}$ 的比较

能维持裂纹的亚稳态扩展。这些非弹性变形机制在陶瓷疲劳中所起的作用与塑性变形在金属疲劳中所起的作用是相类似的。循环应力作用下陶瓷材料应力－应变迟滞回线的出现，就是这些非弹性变形机制在宏观上的反映。

研究表明，陶瓷材料的疲劳机理可分为本质机理与非本质机理两类。本质机理是指仅与循环疲劳有关的裂尖损伤区内微观结构的变化，主要包括以下几个方面。

1）微裂纹及微塑性在裂尖区域的累积，使得材料局部弱化，从而裂纹得以亚临界扩展。

2）裂纹表面的粗糙不平或裂纹面间的碎粒在卸载过程中引起裂纹的闭合并产生楔子效应。这种楔子效应一方面使裂纹面产生错配，而造成裂纹尖端较大的剪应力和张应力，从而导致Ⅰ型或Ⅱ型裂纹的扩展，另一方面会产生类似于压痕的损伤，导致裂纹前沿的扩展。

3）裂纹尖端的永久不可逆应变在卸载过程中引起残余拉应力，而使疲劳裂纹短距离扩展。有限元计算表明，由不可逆应变导致的残余拉应力可超过材料的抗拉强度。

4）裂纹面及裂尖在应力循环过程中因摩擦而发热，使材料晶界上的玻璃相弱化，从而更易于发生晶间断裂。

陶瓷材料的裂纹在扩展过程中裂尖会出现屏蔽效应，而阻碍裂纹的长大。当材料受循环载荷作用时，循环应力会减弱这种屏蔽效应，降低裂纹扩展阻力，使裂纹得以生长。陶瓷材料的这种疲劳裂纹扩展机理就是非本质疲劳机理。具体包括：

1）在非相变增韧材料中，裂纹表面的粗糙不平造成裂纹面上晶粒的桥接与互锁作用，使材料出现阻力曲线特性并韧化了材料。在循环应力作用下，裂纹面间由于反复的滑动摩擦以及卸载，造成桥接晶粒的开裂和压碎等，导致桥接与互锁作用的降低，裂纹得以向前扩展。对 Al_2O_3 材料的扫描电镜原位观察证实了这一机理的存在。

2）对于相交增韧材料，循环应力可使裂纹前端更长距离内的亚稳态四方相 ZrO_2 发生相变，而形成阻力曲线特性尾迹区的尺寸却是一定的，因而循环载荷导致相变屏蔽效应的减弱。

3）陶瓷复合材料中增强晶须或纤维的桥接作用会阻碍裂纹的扩展，而循环应力通过导致晶须桥断裂或脱开等方式使桥接作用失效，从而降低了裂纹的屏蔽效应，造成材料疲劳裂纹的扩展。

此外，陶瓷材料的疲劳还表现出以下特点：

1）裂纹扩展速率的 Paris 公式的指数 n 具有相当高的值，可以从 21～42，远高于金属材料中的 2～4。这表明疲劳裂纹的生长对裂尖应力强度因子具有极大的依赖性。

2）循环应力作用下的疲劳裂纹扩展速率比静载下大很多，且裂纹可以在比环境导致慢速裂纹长大所需的静载荷更低的循环载荷下扩展。疲劳门槛值仅为材料 K_{Ic} 的 50%左右。

3）循环疲劳过程中，由于裂纹面的粗糙不平产生的楔子效应会造成裂纹的闭合，从而对裂纹的扩展产生影响。但随着 ΔK 的增加，这种闭合效应的影响作用将减小。

4）陶瓷材料循环疲劳的过载行为与金属材料相类似。当振幅由低到高变化时，裂纹扩展出现瞬间加速；而当振幅由高到低变化时，裂纹扩展出现瞬间延迟。

5）陶瓷材料的 S-N 曲线在双对数坐标系中通常为一直线，即使在很高的循环周次下也难以观察到平台的出现，因此陶瓷是否存在疲劳极限仍无定论。循环载荷的应力比对材料的寿命有较大影响，拉-压载荷下的寿命明显低于拉-拉载荷下的寿命。对应于 10^8 循环周次拉－压载荷的条件疲劳极限约为材料拉伸强度的 50%。

6）在陶瓷材料的疲劳断口上有疲劳辉纹出现（一般很难观察到），这表明了疲劳裂纹的周期性扩展。

7）循环应力在对材料作用的同时，环境腐蚀作用也同样存在，且循环应力有使腐蚀过程加快的趋势，这也使得裂纹的扩展速度增大。

（2）高分子材料的疲劳

高分子材料（聚合物或高聚物）具有大分子链结构和特有的热运动，这就决定了它具有与低分子材料不同的物理力学性态。高分子材料的最大特点是它具有高弹性和黏弹性，在外力和能量作用下，比金属材料更为强烈地受到温度和载荷作用时间等因素的影响。

在单调拉伸条件下，聚合物中最突出的变形方式是银纹化和剪切流变。在聚合物中，裂纹前方的银纹区有点类似于金属中裂纹前缘的塑性区。银纹中含有被多孔区分开的、分子取向极为相近的纤维，银纹本身的密度是聚合物基体密度的 20%～40%。银纹一般沿垂直于拉伸主应力的方向形成，在单调拉伸应力作用下，银纹通过从周围基体获取更多纤维而扩展。

银纹化和剪切流变也是聚合物疲劳过程中普遍的变形方式。银纹化一般具有脆性破坏的性质，而形成剪切带的变形相对来说是一种延性过程。疲劳中这两个过程的相对重要性由许多相互竞争的机制所控制，主要取决于分子结构、试样几何条件、制备方法、试验温度、加载速率、应力状态、塑性化程度，以及是否进行纤维增强等因素。在循环应力的作用下，金属材料是发生循环硬化，还是发生循环软化，这取决于材料的预先冷加工程度、成分和热处理条件等一些因素，而聚合物材料只会发生循环软化。成分、分子结构、温度和应变速率在大范围内变化也只能改变它的循环软化程度。在这种材料中甚至很难观察到循环稳定现象，可能只有在小应变幅的条件下才会出现这种现象。

大量的试验结果表明，多数聚合物的疲劳强度约为其抗拉强度值的 1/5～1/4。表 2.3-1 列出了一些聚合物的疲劳强度和抗拉强度。可以看出，热塑性聚合物的疲劳强度约为其抗拉强度的 1/4 左右，而增强热固性的疲劳强度较高，对聚甲醛（POM）和聚四氟乙烯（PTFE），其值达 0.4～0.5。聚合物的疲劳强度随分子量的增大而提高，随结晶度的增加而降低。

表 2.3-1 聚合物的疲劳强度

材料	静拉伸强度 σ_u/MPa	疲劳强度 (10^7 循环) σ_a/MPa	σ_a/σ_u
热塑性聚合物			
醋酸纤维素(CA)	34.5	6.9	0.20
聚苯乙烯(PS)	40.0	8.6	0.21



续表 2.3-1

材料	静拉伸强度 σ_u/MPa	疲劳强度 (10^7 循环) σ_a/MPa	σ_a/σ_u
聚碳酸酯(PC)	68.9	13.7	0.20
聚苯醚(PPO)	72.4	13.7	0.19
聚甲基丙烯酸			
甲酯(PMMA)	72.4	13.7	0.19
尼龙-66(25%水)	77.2	23.4	0.30
聚甲醛(POM)	68.9	34.5	0.50
聚四氟乙烯(PTFE)			
40 Hz	20.7	4.1	0.20
30 Hz	20.7	6.2	0.30
20 Hz	20.7	9.6	0.47
热固性聚合物			
玻璃纤维增强			
环氧树脂(纤维方向随机分布)	186.1	82.8	0.45

图 2.3-21 为典型高分子材料的 S-N 曲线。Ⅰ区是高应力区。外应力 σ_a 超过了材料银纹引发应力，因此在疲劳初期试样上便产生银纹，随之银纹破坏变成裂纹，裂纹快速扩展直至疲劳断裂。这时疲劳寿命很短，S-N 曲线相当平坦，断口特征呈镜面区。

Ⅱ区是中应力区，这时 σ_a 大约为静拉伸强度或屈服应力的 1/4 ~ 1/2。$\sigma_a - \lg N$ 曲线基本上呈线性下降。在中应力区引发银纹，银纹转变为裂纹及裂纹扩展的速度都比Ⅰ区低。

Ⅲ区是低应力区，这时 σ_a 难以引发银纹。在交变应力作用下，聚合物损伤积累及微观结构变化产生了微孔洞和微裂纹，S-N 曲线接近水平状态。

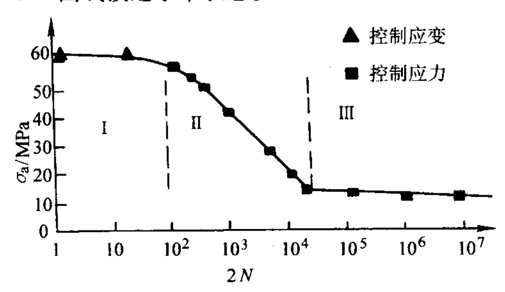


图 2.3-21 聚苯乙烯拉-压疲劳时的 S-N 曲线

以上是容易产生银纹的非晶态聚合物（聚苯乙烯）的疲劳过程。对于低应力下易产生银纹的结晶态聚合物的疲劳过程，出现以下现象：

1) 疲劳应变软化而不出现应变硬化。

2) 分子链间剪切滑移，分子链断裂，晶体精细结构发生变化。

3) 产生显微孔洞。

4) 微孔洞复合成微裂纹，微裂纹扩展成宏观裂纹。

但是一般刚性聚合物的 S-N 曲线则并不出现图 2.3-21 所示的三个阶段，如图 2.3-22 所示。

由于聚合物是滞弹性材料，具有较大面积的滞后回线，这部分能量将转化为热，又因聚合物导热性差，致使试样本身温度很快上升，直至高于熔点温度或高于玻璃化转变温度。因此，聚合物疲劳与金属不同，热疲劳往往是聚合物的主要失效机理。例如聚甲基丙烯酸甲脂在频率为 30 Hz 和 σ_{max} = 15 MPa 条件下进行疲劳试验时，试样会很快熔化。对于滞后回线面积小的聚苯乙烯材料，其温升现象则很小（< 2 K）。

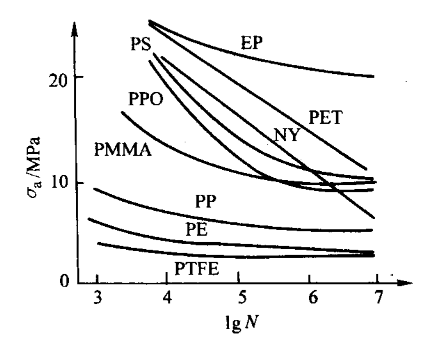


图 2.3-22 几种刚性聚合物的 S-N 曲线

疲劳裂纹扩展是高分子聚合物材料的另一个重要性质。聚合物在疲劳过程中，由循环应力引发银纹，然后转变为裂纹，裂纹扩展导致疲劳破坏。利用断裂力学来研究疲劳裂纹扩展问题应是有效的。聚合物的疲劳裂纹扩展规律一般也符合 Paris 公式，图 2.3-23 为部分聚合物疲劳裂纹扩展速率 da/dN 与应力强度因子幅 ΔK 的关系，从中可见其扩展行为与金属有所不同，一般不出现三个阶段，往往出现一个阶段（相当金属中的第二阶段）。Hertzberg 和 Manson 给出了大量工程塑料的疲劳裂纹扩展试验数据。

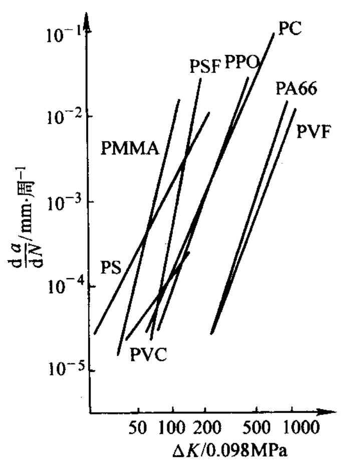


图 2.3-23 部分聚合物疲劳裂纹扩展速率 da/dN-ΔK 的关系

PMMA—有机玻璃；PSF—聚砜；PS—聚苯乙烯；
PPO—聚 2，6 二甲基对苯醚；PVC—聚氯乙烯；
PC—聚碳酸酯；PA66—尼龙 66；PVF—聚偏氟氯乙烯

2 疲劳失效的类型

材料的疲劳有多种类型，依据破坏循环数的不同，可分为高循环疲劳和低循环疲劳，或高周疲劳和低周疲劳；按照表面接触方式，可分为滑动接触疲劳、滚动接触疲劳和微动接触疲劳；按照环境影响，则有腐蚀疲劳、蠕变疲劳和低温疲劳；按照载荷作用方式又有单轴疲劳、多轴疲劳、等幅疲劳、随机疲劳等。此处重点介绍表面接触疲劳和环境疲劳问题。

2.1 接触疲劳失效：滑动、滚动、微动

相互接触的构件可能发生相对滑动、滚动或微动。所谓滑动接触是指相对线性位移产生的接触，在轨道上刹车时车轮的滑动、齿轮齿间的某些滑动状态可归于此类；滚动接触指围绕位于公切面内的轴，表面间的相对角位移产生的接

触，如沿着齿轮齿距线的接触、铁轨上的轮子；微动接触则指表面间反复的小距离相对滑动的接触，如铆接、喷气发动机的榫、电缆中编织的金属丝、轴、键的接触等。在多次循环接触应力作用后，部分工作面上将发生小片或小块的金属脱落，形成麻点或凹坑，使构件工作时产生噪声、振动、磨损及温升，最后导致零件失效，这种破损现象称为接触疲劳。相应与滑动、滚动或微动的疲劳现象可以称为滑动接触疲劳、滚动接触疲劳和微动接触疲劳。

(1) 滑动接触疲劳

在摩擦接触中引起滑动的任何倾向将产生切向摩擦力 Q，这种力的作用方向与每个表面上的运动方向相反。只要两个物体之间存在稳定的滑动，切向力 Q 可以看作表面之间的动摩擦力。如果两种材料是一样的，正压力与切向摩擦间的交互作用可以被忽略，采用简单叠加的方法即可测定物体内的总弹性应力。

对于平面上球体的滑动，如果 μ 是表面间相对运动的动摩擦因数，$q(x,y)$ 和 $p(x,y)$ 间的关系通常遵循 Amonton-Coulomb 摩擦定律（见式 (2.2-12)）：

$$\frac{|q(x,y)|}{p(x,y)}=\frac{|Q|}{P}=\mu \tag{2.3-22}$$

将上式代入 Hertz 接触压力公式，可以得到接触面内界面上切应力的径向变化：

$$q(r)=\frac{3\mu P}{2\pi a^3}\sqrt{a^2-r^2} \tag{2.3-23}$$

式 (2.3-27) 提供球在平面上开始完全滑动时切向力的分布。如果只有部分滑移，与接触圆同心的中心黏着区的半径 c 是：

$$\frac{c}{a}=\left\{1-\frac{Q}{\mu P}\right\}^{1/3};\ 0\leqslant c/a\leqslant 1 \tag{2.3-24}$$

在接触缘的微滑移区内，总的切向力 $q(r)$ 也由式 (2.3-23) 给出。黏着区内的剪切力是：

$$q(r)=\frac{\mu p_{max}}{a}\left|\sqrt{a^2-r^2}-\sqrt{c^2-r^2}\right|;\ 0\leqslant r\leqslant c \tag{2.3-25}$$

如图 2.3-24 所示，基底对于球的相对切向位移是：

$$\delta\approx\frac{3\mu P}{4Ea}(2-\nu)(1+\nu)\left\{1-\left(1-\frac{Q}{\mu P}\right)^{2/3}\right\} \tag{2.3-26}$$

显然，对于 $Q=0$，$\delta=0$，当 $Q\to\mu P$，开始完全滑动。在这一点，$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\delta=0$，达到 $\delta=\delta_{sl}$ 的总滑动的极限状态。$Q\to\delta$ 曲线的初始斜率和 δ_{sl} 由下式给出：

$$\left.\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}\delta}\right|_{T=0}=\frac{32a}{E}(2-\nu)(1+\nu) \tag{2.3-27a}$$

$$\delta_{sl}=\frac{3\mu P}{8Ea}(2-\nu)(1+\nu) \tag{2.3-27b}$$

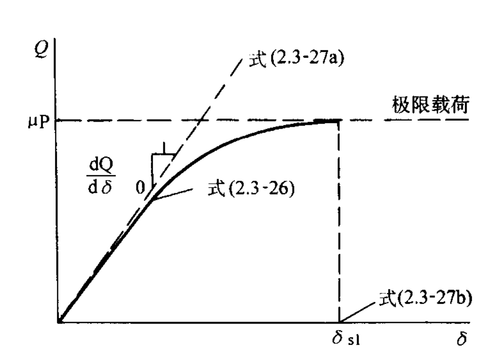


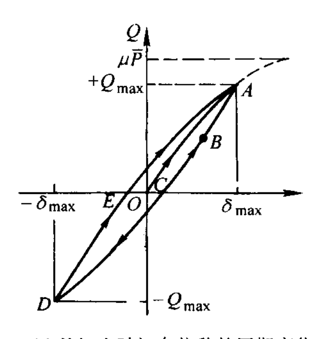
图 2.3-24　球在平面上部分滑移和完全滑动过程中，摩擦力随相对切向位移的变化

在固定的法向载荷 $\bar{P}$ 和恒定极限 $+Q_{max}$ 与 $-Q_{max}$ 间波动的循环切向载荷 Q 的作用下，一弹性球压入相同材料的平面。假设出现部分滑移的条件是 $Q_{max}=\mu P$，以及形变是弹性的。

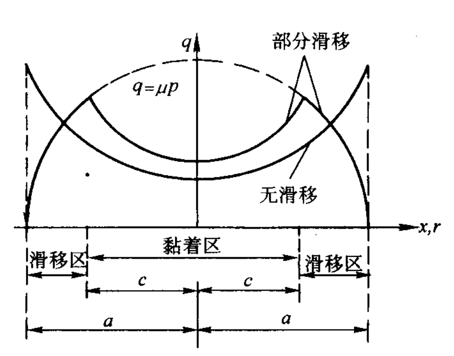
在 Q 第一次从 0 增加到 $+Q_{max}$，也就是沿图 2.3-25a 的路径 OA 加载的过程中，出现前述的部分滑移区。图 2.3-25b 表示相应于这一情况的切向力 Q 的径向变化（对于固定法向载荷 $\bar{P}$）。根据式 (2.3-26)，在这一点 $\delta=\delta_{max}$。

当切向载荷从 Q_{max} 减少时，在接触区 ($b\leqslant r\leqslant a$) 外周边附近出现反方向滑移，图 2.3-25b 中 B 点反向滑移区的尺寸是

$$\frac{b}{a}=\left\{1-\frac{Q_{max}-Q}{2\mu P}\right\}^{1/3} \tag{2.3-28}$$



(a) 剪切力随切向位移的周期变化



(b) 在恒定法向力 P 和在 $+Q_{max}$ 与 $-Q_{max}$ 之间波动的循环剪切力作用下圆形接触面的发展

图　2.3-25

当进一步卸载到图 2.3-25a 中的 C 点，$Q=0$，切向力的径向变化为

$$q=-\frac{3\mu\bar{P}}{2\pi a^2}\sqrt{a^2-r^2}\quad b\leqslant r\leqslant a$$

$$q=-\frac{3\mu\bar{P}}{2\pi a^2}\left(\sqrt{a^2-r^2}-2\sqrt{b^2-r^2}\right),\quad c\leqslant r\leqslant b$$

$$q=-\frac{3\mu\bar{P}}{2\pi a^2}\left(\sqrt{a^2-r^2}-2\sqrt{b^2-r^2}+\sqrt{c^2-r^2}\right),\quad r\leqslant c \tag{2.3-29}$$

图 2.3-25a 中相应于 C 点的曲线表示切向力的径向变化。

当沿反方向进一步增加 Q 到 $Q=-Q_{max}$ 时，到达图 2.3-



25a中的 D 点。在这一点，$\delta=\delta_{max}$，而且反向滑动与正向滑动位移一样多，即 $b=c$。在沿图2.3-25a中的路径 $ABCD$ 卸载过程中，切向力随位移的变化遵循关系

$$\delta=\frac{3\mu\bar{P}\ (2-\nu)\ (1+\nu)}{4Ea}\left\{2\left(1-\frac{Q_{max}-Q}{2\mu P}\right)^{2/3}-\left(1-\frac{Q_{max}}{\mu\bar{P}}\right)^{2/3}-1\right\} \tag{2.3-30}$$

D 点的情况与 A 点完全相反。下一个反向是 Q 从 $-Q_{max}$ 到 $+Q_{max}$（即从 D 点到 E 点，再到 A 点），导致类似于卸载路径 $ABCD$ 的情况，但符号相反。因此，对于 $-Q_{max}$ 到 $+Q_{max}$ 间的恒幅部分循环滑移来说，$Q-\delta$ 回线是闭合的和重复的。

图2.3-25a中滞后回线 $ABCDEA$ 包围的面积代表 $c\leqslant r\leqslant a$ 区域内摩擦微滑移消耗的不可逆能量 ΔW。从Mindlin等人的分析中已知

$$\Delta W=\frac{18(\mu\bar{P})^2}{5Ea}(2-\nu)(1+\nu)\times\left\{1-\left(1-\frac{Q_{max}}{\mu P}\right)^{5/3}-\frac{5Q_{max}}{6\mu\bar{P}}\left[1-\left(1-\frac{Q_{max}}{\mu\bar{P}}\right)^{2/3}\right]\right\} \tag{2.3-31}$$

（2）滚动接触疲劳

此处先讨论反复滚动接触中的能量损耗，探讨滑动和滚动接触疲劳的适应极限，其次考察接触疲劳的微观机制。

一个半径为 R 的单位长度的圆柱在静止的平面基底上以角速度 ω 滚动，图2.3-26示意地表示应力状态随圆柱位置的变化。假设界面的摩擦可以忽略，法向载荷是 P，且Hertz接触条件占优势，每单位时间周期弹性应变能储存的速率是

$$\dot{W}=\frac{2Pa\omega}{3\pi} \tag{2.3-32}$$

式中，a 如图2.3-26所示。如果材料不完全的弹性响应导致储存能的耗散，例如由于粗糙接触引起微观非弹性形变，一部分储存能将被不可逆地耗散，用 h_{hys} 表示。令所作净功等于耗散的能量，可求出保持圆柱运动所需作用的力矩 M_y，即

$$M_y\omega=h_{hys}\dot{W}=h_{hys}\frac{2Pa\omega}{3\pi},\ \rightarrow\mu_R\equiv\frac{M_y}{PR}=h_{hys}\frac{2a\omega}{3\pi R} \tag{2.3-33}$$

式中，μ_R 是滚动摩擦因数。对于椭圆形的或圆形的接触来说，$\mu_R=3h_{hys}a/(16R)$。这种把耗散因子 h_{hys} 简单地选作部分储存能的简单分析，没有考虑滞后能耗散随应变的变化，一般也与材料的单轴性能无关。对金属材料来说，$h_{hys}\approx0.01$，而对于聚合物和橡胶，h_{hys} 有高得多的值。

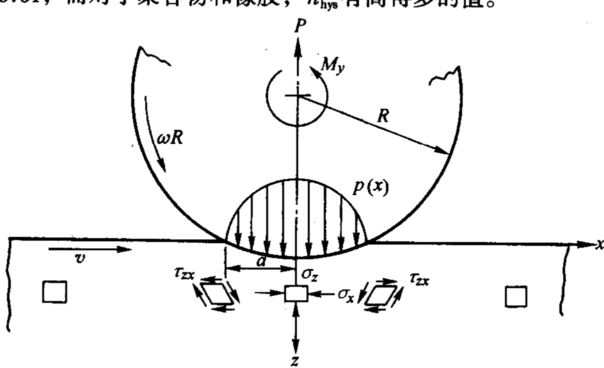


图2.3-26 圆柱体在平面上的滚动以及有关的命名和应力场

下面进一步讨论滚动和滑动疲劳的适应极限。当材料受到压头作用时，压头卸载后产生的残余应力能够抑制随后循环压入过程中的塑性屈服。对于无摩擦的法向循环压痕的情况，控制反向屈服开始的条件，也就是适应极限。但是，对于有摩擦的循环压痕来说，适应极限则有不同。

根据圆柱体在平面上无摩擦垂直压痕的力学分析，圆柱体放在平面上，它的轴平行于 y 轴，而摩擦力沿 x 轴作用。讨论得出，最大接触压力 $p_{max}=2P/(\pi a)=(4/\pi)p_m$（此处 P 是每单位长度圆柱体上作用的载荷），最大剪切应力 $\tau_{max}=0.3p_{max}$ 存在于接触界面下面 $x=0$ 和 $z=0.78a$ 处，以及在接触界面处，$\sigma_x=\sigma_y=-p(x)$。

作为例子，考虑如图2.3-26所示的情况，长圆柱体的轴平行于 y 轴，在平面（$x-y$ 平面）上沿 x 方向无摩擦地自由滚动。对于这种情况来说，满足对称和平衡条件的静态可容许残余应力场只包括 $\sigma_x|_R$ 和 $\sigma_y|_R$ 分量（下标R表示残余应力）。这些应力只是 z 的函数，而与 x 和 y 无关。

在平面应变（适用于对称平面，$x-z$ 面）条件下，von Mises屈服条件是

$$\{[\sigma_x+\sigma_x|_R]-\sigma_z\}^2+\{\sigma_z-[\sigma_y+\sigma_y|_R]\}^2+6\tau_{zx}^2\leqslant2\sigma_y \tag{2.3-34}$$

式中，σ_y 是被压材料的简单压缩屈服强度。Johnson将Melan的下限定理用于这一情况，推导出纯滚动的适应极限。为此，通过适当选择 $\sigma_x|_R$ 和 $\sigma_y|_R$ 可以消去上式中大括号内的项，得到

$$\tau_{zx}|_{max}=\frac{\sigma_y}{\sqrt{3}} \tag{2.3-35}$$

式中，$\tau_{zx}|_{max}$ 是滑动方向 $x-z$ 面上切应力的最大值。从Hertz分析中可知，$\tau_{zx}|_{max}=0.25p_{max}$，发生在 $x=\sqrt{3}a/2$ 和 $z=a/2$ 处。因此，当

$$\frac{p_{max}}{\sigma_y}=\frac{4}{\sqrt{3}}=2.309 \tag{2.3-36}$$

时，出现圆柱体自由滚动的适应极限。同样，根据Tresca屈服条件，在确定第一次屈服和适应的最大接触压力 p_{max} 的简单剪切中，最大主切应力等于屈服强度 k，$k=\sigma_y/\sqrt{3}$。将这一结果与式（2.3-36）联合，可得出纯滚动的适应极限是

$$\frac{p_{max}}{k}=4 \tag{2.3-37}$$

Johnson和Jefferis将Melan定理以及Tresca和von Mises屈服判据用于包含线接触的滚动和摩擦滑动两种形式的牵引滚动。他们推导出图2.3-27示出的适应极限与摩擦因数 $\mu=Q/P$ 的函数关系。当摩擦因数低时（$\mu\leqslant0.3$），屈服在表面之下发生。对较高的摩擦值，屈服点移到表面。界面摩擦因数 $\mu>0.3$ 的包括滚动和滑动的圆柱体牵引滚动，形变平面内最大主切应力是 μp_{max}。应用Tresca屈服判据，具有高摩擦的牵引滚动的适应极限满足方程

$$\mu p_{max}=k,\ \frac{p_{max}}{k}=\frac{1}{\mu} \tag{2.3-38}$$

因此，纯滚动适应极限是 $\mu>0.25$ 的牵引滚动的适应极限的 4μ 倍。这种行为表示在图2.3-27中。当载荷高于适应极限，基底的表面层相对于下面的材料受到一个逐渐发展的切向位移。这种剪切作用引起棘齿效应和逐渐增大的失稳。

关于滑动和滚动条件下三维点接触的适应极限，读者可参阅Ponter等人的研究工作。

（3）微动接触疲劳

当构件中的两个不同部件相互接触时，由于构件的高频、低幅振动或由于一个接触部件的循环载荷作用，接触表面间将出现小幅振动相对滑动位移。在服役中，由于温度波动，引起的部件间热膨胀或热收缩的差异，或在有波动机械载荷的情况下，一个部件对另一个部件的重复冲击，也可导致表面间的小幅振动接触。在室温条件下，这种接触金属表

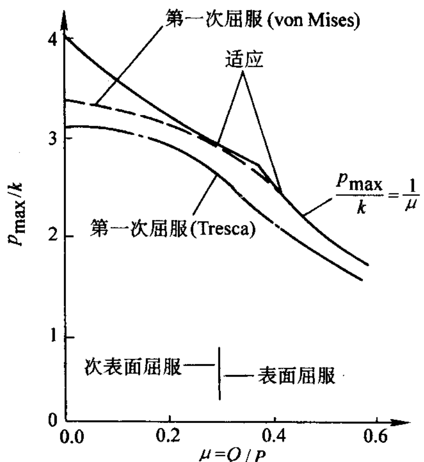


图 2.3-27 圆柱体在平面上滚动和滑动组合时的适应极限

面间振动摩擦滑动促进氧化物碎片的形成，随后的表面损坏通常称为微动磨损。在腐蚀性环境下，这种表面变化叫做微动腐蚀。反复切向位移将使疲劳耐久极限降低，并促进疲劳裂纹的早期形核和扩展，所引起的损伤称为微动疲劳。

微动引起材料疲劳抗力下降有许多复杂的因素，包括：循环滑移位移的幅度（典型为 5～50 μm）；接触表面间弹性和塑性性能的失配；循环频率、波形和保持周期；法向接触压力；受表面粗糙度强烈影响的微动表面间的摩擦因数；环境和温度；表面改性技术，如喷丸或涂层，或热处理、焊接等其他连接操作引入的残余应力；参与微动接触的一个或两个部件上的力学载荷；微动表面附近由于局部温度升高而产生的微观结构变化和相变。

微动疲劳典型的条件是在接触面的周边存在部分滑移。接触黏着区周围部分滑移区内的重复滑动通常导致微动表面的氧化，这导致磨损碎片的形成和开裂。此外，由于粗糙接触或当接触表面高摩擦条件占优势时，部分滑移区可能出现微塑性，因此，与接触面其余部分比较，微滑移区域具有明显不同的“磨损”外貌。

图 2.3-28 示意地表示接触面外缘部分滑移区内发展的微动伤痕环状区。对于固定的法向力和切向力在固定极限 $-Q_{max}$ 和 $+Q_{max}$ 之间周期变化，式（2.3-30）给出了球和平面间微动接触的部分滑移。

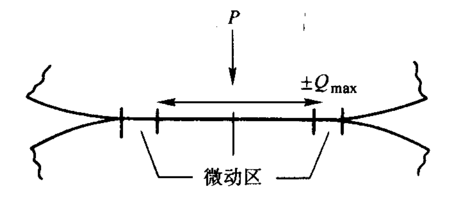


图 2.3-28 在固定的法向载荷 P 和波动切向力 $-Q_{max} \leqslant Q \leqslant +Q_{max}$ 作用下产生的微动伤痕的示意图

部分滑移区内的能量损耗是振动阻尼源。微动疲劳过程中，切向力的最大幅度 $Q_{max} \leqslant \mu \bar{P}$。在这些条件下，与摩擦微滑移有关的能量损耗［式（2.3-31）］简化成

$$[\Delta W]_{fretting}=\left\{\frac{(2-\nu)(1+\nu)}{9\mu \bar{P} a E}\right\} Q_{max}^{3} \qquad (2.3\text{-}39)$$

换言之，与摩擦微滑移相关的能量损耗正比于循环切向力的幅度 Q_{max} 的三次方。比较式（2.3-39）和式（2.3-30），微动微滑移位移近似正比于 Q_{max} 的平方。

能量损耗［式（2.3-31）］可用于发展微动疲劳损伤的测量，但已提出在部件设计中易于使用的其他公式。例如，在模拟飞机喷气发动机榫槽部位微动疲劳失效研究的基础上，Ruiz 等假定整个微动疲劳损伤不是由微滑移位移 δ 或界面切应力 q 单独决定的，微动损伤的大小由数值等于 $\sigma_{fat}\delta q$ 的参数给出，σ_{fat} 是疲劳载荷沿接触线产生的表面应力。然而，使用这种参数的明确的物理基础还有待深入的实验研究。

在 Sproles 和 Duquette、Vingsbo 和 Soderberg 的研究基础上，图 2.3-29 示出了钢的微动疲劳微滑移幅 δ（单位为 μm）、微动磨损体积损失和疲劳寿命（萌生临界裂纹的循环数 N_i）间的关系图。此图说明，磨损体积损失随滑移幅度单调增加，在大滑移条件下，增加的速率变得更加明显。而在典型的微动疲劳部分滑移区中（即 δ = 8～20 μm），由于重复滑动过程中接触表面萌生疲劳裂纹，疲劳寿命受到最严重的影响。在完全滑动下，由于微动磨损的材料被迅速消除，使这些疲劳裂纹消失，导致疲劳寿命的增加，因为通过磨损移去表面层后，应该萌生新的疲劳裂纹。

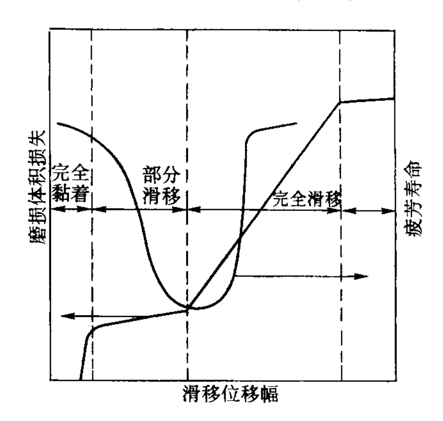


图 2.3-29 微动磨损和微动疲劳寿命与循环滑移幅的依赖关系

2.2 腐蚀疲劳失效

材料在重复的交变应力（也称周期应力或循环应力）和腐蚀介质的协同作用下所发生的早期腐蚀开裂现象，称为腐蚀疲劳。

在这个定义中，概念的内涵强调了几点：

1）“介质”必须对材料有“腐蚀性”，否则便是一般的疲劳。

2）“应力”必须是“交变”的，若为静态载荷，便是应力腐蚀。

3）上述两个因素必须是“协同”的，这包含同时协力地破坏材料。

在腐蚀介质中发生的腐蚀疲劳比在单纯空气中发生的机械疲劳要严重得多。通常，采用损伤比来表示腐蚀对疲劳强度的影响，即：损伤比＝材料的腐蚀疲劳强度/材料在空气中的疲劳强度。不同的材料或同一种材料在不同的腐蚀介质中，其损伤比是不同的。对不锈钢而言，在以盐水为腐蚀介质的环境中，其损伤比约为 0.5。

腐蚀疲劳除具有常规疲劳的特点外，由于受腐蚀环境的影响，有如下的特点。

1）材料抗疲劳性能降低。腐蚀疲劳的裂纹形成寿命远较一般疲劳寿命短，裂纹扩展寿命占总寿命比例很大。就光滑试样而言，空气疲劳的情况下，裂纹形成寿命占总寿命的 90%，而腐蚀疲劳则相反，裂纹形成寿命仅占全部寿命的 10%，裂纹扩展寿命则占 90%。

2）腐蚀疲劳的 S-N 曲线没有水平段，即腐蚀疲劳没有明显的疲劳极限。如图 2.3-30 为含钛 316 不锈钢在空气和醋



酸溶液中疲劳试验的结果（S-N 曲线）。

3）腐蚀疲劳强度与应力循环的频率和波形有关。

4）同种材料的腐蚀疲劳强度比一般疲劳强度低。

比较应力腐蚀与腐蚀疲劳，也有如下的特点。

1）应力腐蚀开裂有一个临界应力强度因子 K_{ISCC}，当应力强度因子 $I_I \leqslant K_{ISCC}$时，不会发生应力腐蚀开裂。腐蚀疲劳一般没有临界应力强度因子，只要腐蚀环境中有循环应力作用，疲劳断裂总会发生。

2）应力腐蚀只在特定环境中才会发生（对某种特殊材料而言），而腐蚀疲劳无此限制，在任何腐蚀环境和循环载荷的联合作用下，都会出现腐蚀疲劳断裂现象。

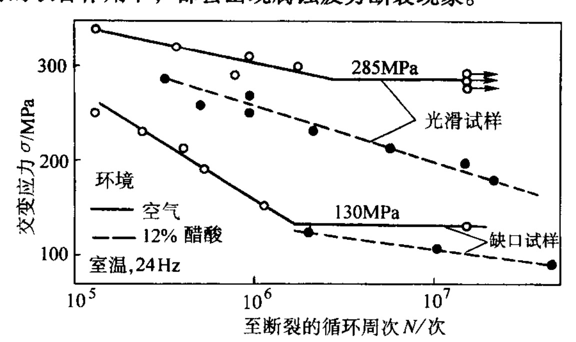


图 2.3-30　钛稳定化的 316 不锈钢旋转弯曲试样在空气和醋酸中的疲劳特性

腐蚀疲劳是工程技术上造成金属结构发生早期突然破坏的较常见的失效现象。这类腐蚀失效事件，易发生于那些经受振动的部件。机械设备中，往复压缩机和往复泵的缸体，离心机、汽轮机叶片，汽车弹簧，压缩机阀片，内燃机连杆，船用螺旋桨，矿山用的牵引钢丝绳，高速离心泵的旋转轴等，都常受到重复的交变应力和腐蚀介质的联合作用，容易发生腐蚀疲劳开裂。腐蚀疲劳失效事件，在化学工业、原子能工业、宇航工业以及其他工业部门都会发生，腐蚀疲劳在工程上的危害性不亚于应力腐蚀开裂，在考虑工程的设计时，应予以足够的重视。

腐蚀疲劳与氢脆（HE）和应力腐蚀（SCC）往往存在着协同作用区。按腐蚀类型来分，腐蚀疲劳可分为氢脆型、阳极溶解型，以及氢脆和阳极溶解共轭作用三种类型。每种类型都要涉及多种作用过程。但类型不同，作用过程也不相同。氢脆型腐蚀疲劳一般涉及下述三个过程（图 2.3-31a、b）。

过程Ⅰ：介质传输。对于气相环境，一般受对流和扩散两种方式作用。而液相环境则受对流、扩散、电迁移及介质反应四种方式作用。

过程Ⅱ：表面吸附与反应。包括物理吸附、化学吸附、脆化、膜破裂、化学-电化学反应及氢渗入金属表面等多种作用步骤。

过程Ⅲ：固体扩散与脆化。包括氢向三轴应力区扩散、三轴应力区运动与氢原子交互作用及脆化开裂。根据作用条件不同，氢可来源于裂尖，也可来源于裂纹壁面及外表面。

阳极溶解型腐蚀疲劳一般包括两个过程（图 2.3-31c）；固体中氢扩散不起作用。另外表面反应过程是金属受腐蚀溶解，而不是渗氢。

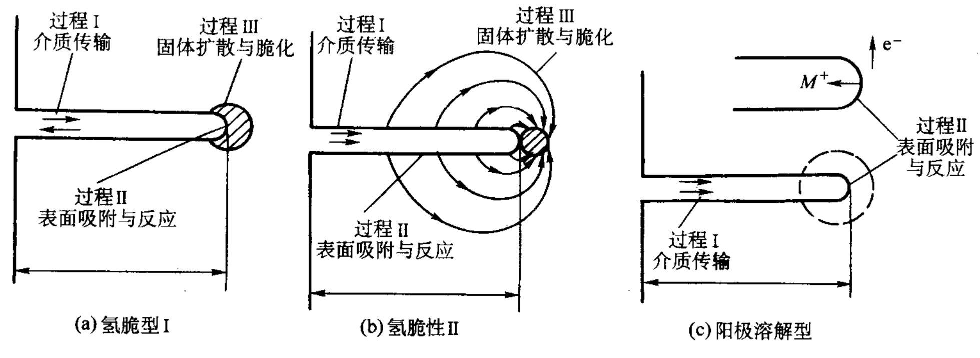


图 2.3-31　氢脆型腐蚀疲劳的三个过程

（1）气相腐蚀疲劳

实验表明，非惰性气体环境一般会降低延性材料的疲劳寿命，如氧化膜在新形成的滑移台阶上发生分解将强化循环载荷下的滑移不可逆性，阻止早先形成的裂纹面重新愈合。目前有关气相腐蚀疲劳的力学－化学模型还很少，Wei 等人建立的表面反应模型有一定的参考价值。假设裂纹扩展由氢脆引起，氢原子来源于氢气与裸金属表面反应，且固体氢原子扩散速度较快，控制步骤是气体传输或表面反应。设气体传输服从 Kundson 流，则可建立如下微分方程组：

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = c_1 \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} + c_2(p_0 - p) \tag{2.3-40}$$

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_c p(1-\theta) \tag{2.3-41}$$

$$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{CF}} \propto \theta(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{air}} \tag{2.3-42}$$

式中，p、θ 和 k_c 分别是裂尖气体压力、裂尖表面氢原子覆盖分数及气体反应常数；p_o 是外部气体压力；c_1 和 c_2 是有关常数；$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{CF}}$为腐蚀疲劳裂纹扩展速率；$(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{air}}$为空气中的疲劳裂纹扩展速率。

解上述方程可得：

介质传输控制：

$$\frac{(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{CF}}}{(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{CF,S}}} = \frac{(p_o/2f)}{(p_o/2f)_{\mathrm{S}}} \tag{2.3-43}$$

表面反应控制：

$$\frac{(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{CF}}}{(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)_{\mathrm{CF,S}}} = 1 - \exp(-k_c p_o/2f) \tag{2.3-44}$$

式中，下标 S 表示饱和（即 $\theta = 1$）时的对应值。

Wei 模型的气体传输控制方式得到了多种材料实验验证，但表面反应控制公式尚待考察，对多组分气体的规律仍需进一步研究。

高温氧化环境或腐蚀性环境能以多种方式影响疲劳裂纹的形核机制。

1）苛性环境的存在可能阻碍空穴表面在高温下烧结在一起或闭合起来。

2）如果一个靠近自由表面的晶界没有被氧化层保护起来，含氧气体或者其他致脆物质可能沿着晶界扩散并与晶界沉淀物起反应。在外加应力的作用下，在晶界沉淀物周围可能萌生出空穴。再者，残留气体的集聚点本身可以作为空穴核，这种核会在气体内部压力的作用下快速长大。

3）表面扩散和滑移台阶氧化的结合会增强滑移循环的运动学不可逆性，这将使疲劳裂纹在没有其他机制伴随作用的情况下形核。通常把这种形核过程称为 Fujita 机制。

4）在某些微观组织结构位置，例如在晶界与自由表面的交接处的择优氧化会导致发生微观应力集中（微缺口效应）。微缺口可提高局部应力，促进裂纹形核。

5）循环疲劳载荷会使材料表面的保护性氧化膜破裂，从而为化学侵蚀提供活性通道。此外，脆性氧化膜的自身开裂可能使导致发生突然破坏的疲劳裂纹向前扩展。

(2) 液相腐蚀疲劳

液相腐蚀疲劳，又称湿腐蚀疲劳，是指金属受到电化学腐蚀与交变应力的交互作用而引起的破坏。在液相腐蚀疲劳过程中，腐蚀性的电解质与金属材料通过电化学腐蚀起作用，降低疲劳寿命。湿腐蚀疲劳机理比较复杂，目前的观点主要归结为阳极溶解和氢脆两大类机制。介质促进裂纹扩展的过程是两类机制协同作用，并非是阳极溶解或氢脆单一机制的结果，Rhodes 曾提出一个双机制模型。

液相腐蚀疲劳的化学力学模型相对较多。液相环境中裂纹扩展特性主要取决于裂纹内部过程，Turnbull 提出的介质传输模型与实验数据吻合较好，文献（Turnbull 等，1987）中建立的模型较为详细地考虑了裂纹内部的各种过程。介质传输方程考虑了对流、扩散和电迁移三种过程，介质反应考虑了金属的溶解、水解、缓蚀、水离子化、阴极还原及沉淀等过程。最后得到非常复杂的偏微分方程组。图 2.3-32 给出了用 Turnbull 模型进行理论计算和用微电极测试技术得到的裂尖电位与外部电位关系的比较，两者一致性较好。

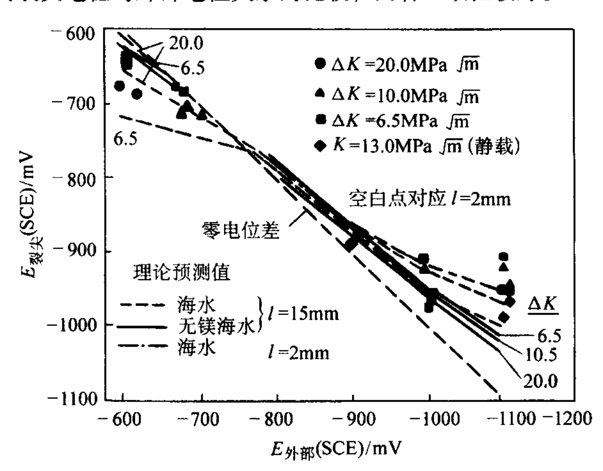


图 2.3-32 裂纹尖端电位与裂纹口外部电位的函数关系
（$R=0.5$，$f=0.1$ Hz，$T=5$℃，外部 pH=8.0，BS4360 50D 钢，ASTM 人工海水）

Turnbull 介质传输模型的局限性主要有以下两点。

1）当试验频率 $f<1$ Hz 时，裂纹内部流体为慢速黏性层流，上述模型适用。而当 $f>1$ Hz 时，裂纹内部液体对流作用加大，会出现涡流和紊流，另外流体惯性也不可忽略，此时，上述模型将失效。

2）Turnbull 模型由梯型裂纹导出，这样可将二维介质传输简化为一维传输。而实际裂纹常会出现裂纹分叉、裂尖溶解钝化等，裂纹形状复杂，需建立二维传输的微分方程，这样可能会由于数学上的复杂性而使求解变得困难。

氢脆型腐蚀疲劳通过表面吸附与反应使氢渗入金属。阳极溶解型腐蚀疲劳通过表面反应使金属阳离子进入溶液。因此裂纹表面化学 - 电化学反应是腐蚀疲劳的第二个必经步骤。在某些时候，该步骤对腐蚀疲劳裂纹扩展起决定作用。Turnbull 进而提出表面渗氢模型。Turnbull 认为，裸金属钝化过程的电流响应是一个幂函数衰减过程：

$$i(t)=\begin{cases} i_0 & t\leqslant t_0 \\ i_0(t/t_0)^{-p} & t>t_0 \end{cases} \tag{2.3-45}$$

式中，t_0 是裸金属开始成膜时间；i_0 和 p 是试验常数，可以用擦刮电极法确定。设裂纹无闭合作用，则 t 时刻单位厚度的腐蚀电流可由$i(t)$与裸金属产生率卷积而得：

$$\frac{I(t)}{B}=\frac{\Delta CTOD}{(1/2f)}\int_0^t i(t-\tau)\mathrm{d}\tau \tag{2.3-46}$$

式中，$I(t)$、f、B、$\Delta CTOD$ 分别是总电流、试验频率、试样厚度及裂尖张开位移幅度。

Turnbull 利用上述模型对极化电位对裂尖、裂壁和裂纹外部充氢电流密度的影响进行了计算，见图 2.3-33。由图可知，当电位处于阴极保护范围内时，外部渗氢是裂尖前端氢的主要来源，裂尖渗氢作用不占支配地位。必须注意这一模型未考虑裂纹闭合效应的作用。

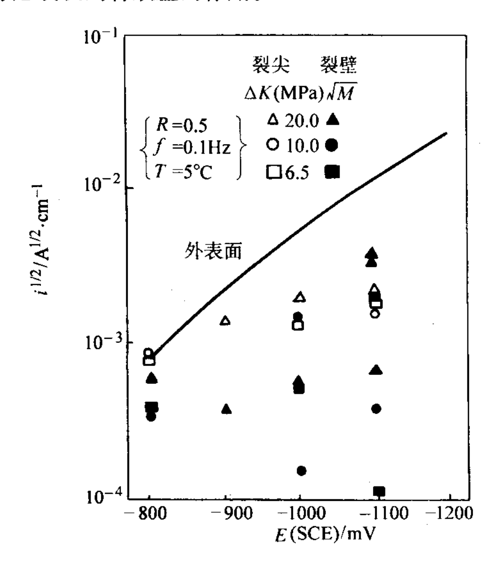


图 2.3-33 极化电位对裂尖、裂壁和裂纹外部充氢电流密度的影响

另一个值得一提的模型为滑移腐蚀条纹机制模型。Masuda 等人认为，腐蚀产物形成的表面膜可以阻滞金属可逆滑移，从而加速损伤，促进裂纹扩展。因此腐蚀疲劳裂纹扩展应主要考虑两个因素，一是裸金属产生率，二是裸金属钝化率。据此，Masuda 提出了滑移腐蚀条纹形成机制的腐蚀疲劳模型，见图 2.3-34。并由该模型出发，推导计算了滑移面的腐蚀率 R_e。定义裂纹扩展加速比为：

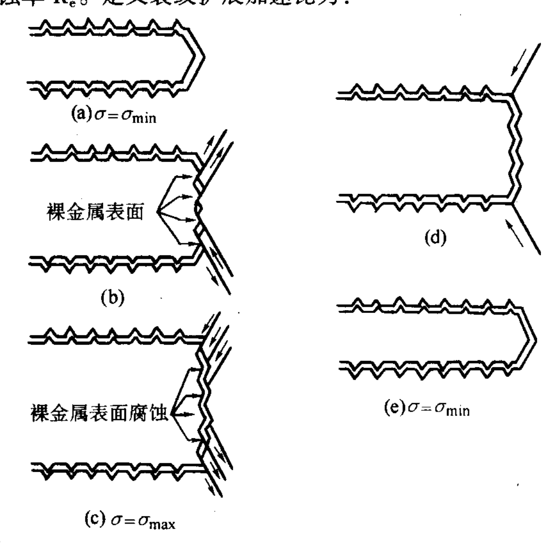


图 2.3-34 滑移腐蚀条纹机制模型



$$R_e=\frac{(da/dN)_{CF}-(da/dN)_{air}}{(da/dN)_{air}} \tag{2.3-47}$$

Masuda 模型仅考虑了裂尖裸金属腐蚀钝化对可逆滑移的阻滞作用，但未考虑金属阳极溶解与渗氢作用。

阳极溶解型腐蚀疲劳裂纹扩展速率直接取决于裂尖阳极溶解速度的大小。Ford 提出的阳极滑移溶解模型假定腐蚀疲劳涉及三种过程：阳离子的液体扩散，裂尖保护性氧化膜破裂和裸金属表面溶解。设裸金属表面溶解速率是 i_0，电流衰减的钝化参数是 β，则裂尖氧化膜孕育期后电流密度－时间响应为：

$$i=i_0\exp\{-\beta(t-t_d)\} \tag{2.3-48}$$

式中，t_d 是氧化膜生长孕育期，见图 2.3-35。若氧化膜破裂周期为 t，则对时间求导的裂纹扩展速率为：

$$V=\frac{da}{dt}=\begin{cases}\dfrac{Mi_0}{ZF} & 0\leqslant t\leqslant t_d\\[2mm] \dfrac{Mi_0}{ZF\rho}\exp\{-\beta(t-t_d)\} & t_d\leqslant t\leqslant t^*\end{cases} \tag{2.3-49}$$

式中，Z、F、ρ、M 分别是化学价、法拉第常数、材料密度和分子量。裂纹扩展平均速度为：

$$V=\frac{1}{t^*}\int_0^{t^*}\frac{da}{dt}dt=\frac{1}{t^*}\cdot\frac{Mi_0}{ZF\rho}\left[t_d+\frac{1}{\beta}(1-\exp\{-(t^*-t_d)\})\right] \tag{2.3-50}$$

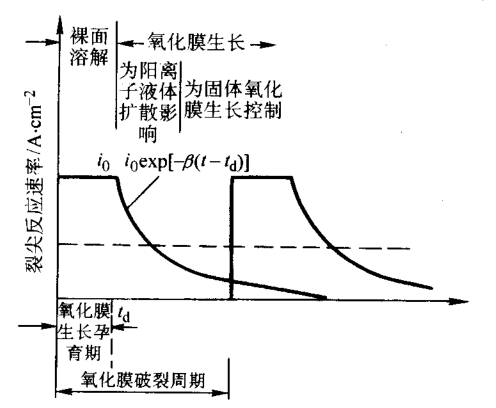


图 2.3-35　氧化膜生长孕育与破裂示意图

Ford 模型有两个明显需要改进之处：①在图 2.3-36 中，将周期 t 内阳极溶解过程分为三个阶段。可以想象，阳离子液体扩散控制与固体氧化膜生长控制的电流衰减规律不同，至少衰减参数 β 不会一样。但 Ford 未做区别处理。②未考虑可能出现裂纹闭合、裂尖曲率钝化及裂纹分叉作用。

对于氢脆型腐蚀疲劳，裂尖金属内氢的扩散与脆化也是一个必要过程。虽然对应力腐蚀已提出过许多应力促氢扩散的力学－化学模型，但腐蚀疲劳中的应力促氢扩散模型研究则甚少。比较典型模型有 Hirose 的位错偶极子模型以及 Nakasa 的非平衡内耗模型。

尽管不少学者针对不同控制过程提出了一些力学-化学模型，但这些模型的物理构思与数学描述都尚需完善，且所适用的材料－环境体系亦需明确与拓广。可以认为，建立一个普遍适用的腐蚀疲劳力学－化学模型极为困难，可行的办法是将腐蚀疲劳按物理机制、控制过程、影响因素等多变量进行变量域分类，提出适合于各变量域的力学－化学模型。在理论上，或许还需要建立新的学科分支，如化学与力学的交叉——“化力学”（chemechanics），以研究环境的化学作用对力学性质的影响以及力学因素对化学作用的促进，由于化学是研究原子和分子的学科，而材料力学多在连续宏观的尺度进行探索，这就必须解决多尺度和跨尺度的科学问题。

（3）腐蚀疲劳的断裂力学描述

对于带有宏观裂纹的结构，采用断裂力学描述是普遍使用的方法。根据各种高强度材料和介质系统的腐蚀疲劳试验结果，腐蚀疲劳裂纹扩展速率 $[da/dN]_{CF}$ 与 ΔK 之间的关系大致有图 2.3-26 所示的三种类型。

A 型：$[da/dN]_{CF}-\Delta K$ 曲线类似单纯疲劳 $[da/dN]_F-\Delta K$ 曲线的规律。介质的影响使 $[da/dN]_{CF}-\Delta K$ 曲线的应力强度因子门槛值 ΔK_{th} 较单纯疲劳的相应值小，而裂纹扩展速率 $[da/dN]_{CF}$ 较单纯疲劳的 $[da/dN]_F$ 大，当 ΔK 接近 $K_{Ic}(1-R)$ 时，介质的影响减小。铝合金和水介质系统属于这种类型。

B 型：在 $\Delta K<K_{ISCC}(1-R)$ 时介质的影响很小，可忽略不计；当 $\Delta K>K_{ISCC}$ $(1-R)$ 时，介质对 $[da/dN]_{CF}$ 的影响极大，出现水平台阶。钢和氯介质属于这种类型。

C 型：这一类型是 A 型和 B 型的混合型，大多数材料和介质系统属于此类型。

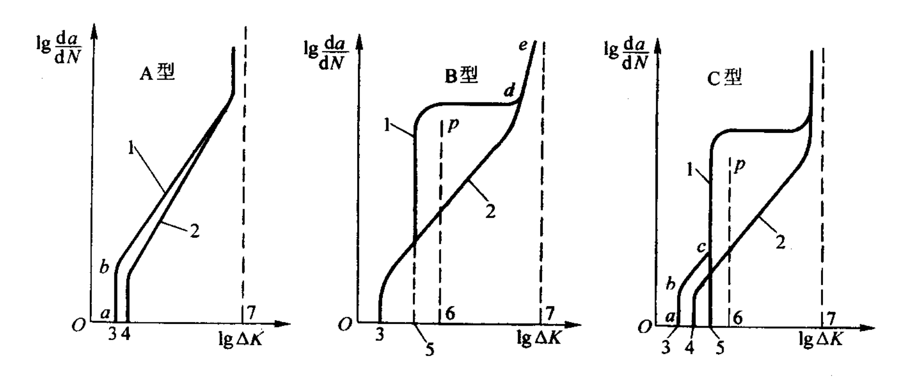


图 2.3-36　腐蚀疲劳裂纹扩展速率 $[da/dN]_{CF}-\Delta K$ 曲线

1—$[da/dN]_{CF}$；2—$[da/dN]_F$；3—ΔK_{thCF}；4—ΔK_{th}；5—$K_{ISCC}(1-R)$；6—$K_P(1-R)$；7—$K_I(1-R)$

在这里有一点尚需说明，关于腐蚀疲劳存在不存在应力强度门槛值的问题，目前有两种观点。

以上的分析是对实测的 $[da/dN]_{CF}-\Delta K$ 曲线而言，实际应用时，由于做腐蚀疲劳试验很复杂，通常采用分析的方法来建立求解 $[da/dN]_{CF}$ 的公式。

目前，常用的疲劳裂纹扩展速率函数有 Paris 模型［式 (2.3-7)］、考虑应力比的 Forman 模型［式 (2.3-12)］和双曲正弦模型。综合考虑加载频率（f）、应力比（R）以及介质浓度（D）对腐蚀疲劳裂纹扩展速率的影响，亦可通过引入腐蚀疲劳裂纹扩展的环境加速因子 $C(f,R,D)$ 得以实现。

目前常用的疲劳裂纹扩展速率模型本质上为确定性的数学模型，实际上，金属内部显微组织结构和力学性能组织结

构都是不均匀的。在腐蚀疲劳裂纹扩展过程中，裂纹尖端会遇到各种各样的组织结构，经受的抗力是随机变量，宏观裂纹扩展速率及腐蚀疲劳寿命则表现出统计分散性。即使在控制良好的情况下也是如此。这就是说疲劳裂纹扩展过程并非是确定性过程，而是与时间有关的随机过程。为此采用概率断裂力学方法研究腐蚀疲劳裂纹扩展也渐成趋势，进而可以进行结构可靠性的评价与设计。

腐蚀疲劳是涉及多个学科的复杂问题，来自力学、化学、冶金学等各个方面的因素都会对其产生影响。科学家们通过大量的试验、研究发现，加载频率、应力比、加载波形、过载、试件及构件的几何形状、环境介质的化学成分、浓度、温度、pH值、电极电位以及材料的合金成分、热处理都会影响到材料的腐蚀疲劳裂纹扩展速率。

2.3 高温疲劳失效

在高温疲劳中，当环境温度在材料或结构循环加载过程中保持不变时，称等温疲劳。等温疲劳中通常含有蠕变因素，它通过一个常应变下拉伸（和/或压缩）保持时间或循环周期中拉伸（或压缩）应变率的减小而引入疲劳循环周期。在高温下由于晶界强度比晶内差，疲劳裂纹多从晶界处萌生。

当构件在反复加热和冷却时，会在内部形成不均匀的温度场，产生循环热应力而导致疲劳破坏，这种现象称为变温疲劳。热应力是由温度分布不均匀和零件在热胀冷缩方面受到限制或不协调造成的。若零件在受到循环变化的温度载荷外，还受到循环变化的机械载荷作用，就称为热机械疲劳（简称为热疲劳）。根据温度和机械载荷的相位关系，热机械疲劳可分为两种极限形式，同相热疲劳（in-phase，IP）和异相热疲劳（out-of-phase，OP）。同相热疲劳是指当温度升高时，作用在试件上的拉伸载荷也相应增大，温度升高到最大时，拉伸载荷也加大到最大值；相反，当温度下降时，作用在试件上的压缩载荷也相应加大，当温度下降到最小时，作用于试件的压缩载荷也加大到最大值。异相热疲劳则正好与之相反。在实际工程问题中，温度和载荷的相位关系是复杂的，但由于同相和异相最具代表性，为了研究方便，大多数研究者都研究这两种典型情况。各种相位关系见图2.3-37。

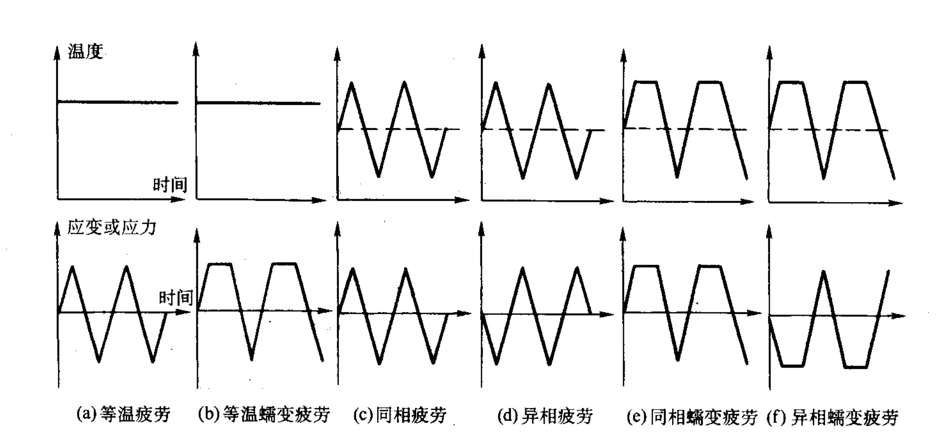


图2.3-37 各种典型的高温疲劳定义

要精确地模拟蠕变和疲劳各自造成的损伤已是十分困难，要预测两者的协同效应则更加具有挑战性。从20世纪40年代起，已先后提出了近百个蠕变-疲劳寿命预测模型。但由于高温下材料的疲劳损伤机制除了与时间无关的塑性变形外，还有与时间相关的蠕变和环境作用，这些损伤机制的同时存在及其交互作用使得寿命预测模型非常复杂，有的模型还只能在实验室里使用。目前得到较多认可的模型有如下几种：

1）线性或双线性损伤累积法则：已有多处应用，如美国机械工程师学会的ASME Code Case N-47、英国规范R5等；

2）应变变程划分法：由Manson和Halford等人提出；

3）频率划分法：由Coffin等人提出；

4）连续损伤力学方法：包括Lemaitre和Chaboche等人的工作；

5）基于断裂力学的模型：包括Jaske等人的工作；

6）基于微观机制的模型：由Majumder和Maiya提出；

7）应变能模型：包括Ostergren，何晋瑞等人的工作。

本书对几种模型作简要介绍。

（1）线性损伤累积法则

线性损伤累积法则假定无论是疲劳或蠕变损伤，均以线性方式累积。亦即，当

$$D_f + D_c = 1 \text{ 或 } \sum \frac{n_i}{N_i} + \sum \frac{t_i}{T_i} = 1 \qquad (2.3\text{-}51)$$

时，失效发生。在蠕变/疲劳交互作用图中，可表示为直线，适用于Ni-Fe-Cr类合金，如800H。

由于线性累积损伤法则仅依赖于等幅试验数据，数学形式简单，因而受到了工程界的欢迎。法国快堆核容器设计规范RCC－MR即使用此法则。但线性累积损伤法则无法反映疲劳/蠕变交互作用对寿命的影响，其预测结果经常存在着较大的分散性。美国机械工程师学会则根据大量试验将其改进形式纳入锅炉与压力容器设计规范第三分篇的非强制部分，规范案例N-47。在N-47中，疲劳/蠕变交互作用图并不都采用简单的直线，对一些材料则采用双线性作为设计的下限，如图2.3-38。

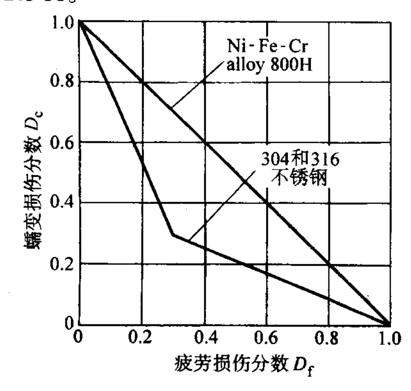


图2.3-38 疲劳/蠕变交互作用设计线



除了直接用时间作为蠕变损伤的度量，也可用蠕变应变或应变速率作为度量。这种想法早已有之（如1965年Goldenhoff的工作），但却经历了很长的时间才得到普遍的认可，现在一般称之为"韧性耗损法"。

对于稳态蠕变破损，在给定应力 σ 下的蠕变损伤分数可以表示为：

$$D_c = \sum \frac{\Delta\varepsilon_c}{\varepsilon_R(\sigma)} \quad 或 \quad \int \frac{\dot{\varepsilon}_c(\sigma)}{\varepsilon_R(\sigma)}dt \tag{2.3-52}$$

其中，$\varepsilon_R(\sigma)$为蠕变破断韧性，随应力水平和寿命而变化。对大多数工程合金，寿命增加，则韧性下降。事实表明，对于蠕变疲劳交互作用，在上式中采用常应变速率下所得蠕变韧性将能获得更精确的寿命预测。于是上式可进一步写作为：

$$D_c = \int \frac{\dot{\varepsilon}_c(\sigma)}{\varepsilon_R(\dot{\varepsilon})_c}dt \tag{2.3-53}$$

如用上式计算 D_c，则仍可用 $D_f + D_c = 1$ 作为蠕变疲劳失效之判据。

（2）应变变程划分（SRP）模型

Manson及其同事认识到循环应变的各个非弹性应变分量对损伤的贡献并不相同，在常温下（无蠕变），不论拉伸或压缩载荷，所产生的非弹性应变只能为塑性应变，二者组合为疲劳。但在高温下同时有蠕变变形发生时，则拉伸、压缩载荷下可分成（或区分）四种不同的应变分量，这四种不同分量的组合，成为SRP（Strain Range Partitioning）模型的基础。其划分方法如图2.3-39所示：

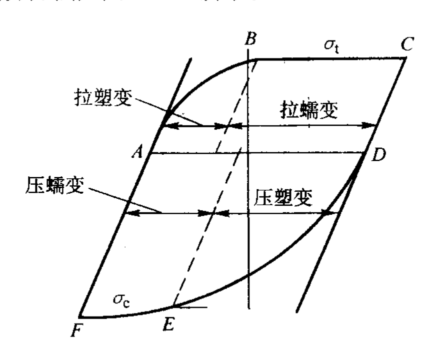


图2.3-39 非弹性应变划分方法

$$\Delta\varepsilon_{in} = \Delta\varepsilon_{pp} + \Delta\varepsilon_{cc} + \Delta\varepsilon_{cp} + [\Delta\varepsilon_{pc}] \tag{2.3-54}$$

其中

$\Delta\varepsilon_{pp}$ = 拉伸塑性变形与反向压缩塑性变形两个方向中较小的一个塑性应变 ε_{AB}；

$\Delta\varepsilon_{cp}$ = 拉伸蠕变变形与反向压缩塑性变形；

$\Delta\varepsilon_{pc}$ = 拉伸塑性变形与反向压缩蠕变变形；$\Delta\varepsilon_{pc}$不能在同一环上并存，在计算时，它们之中的一个，等于非弹性应变的剩余部分，即为 $\varepsilon_{BC} - \varepsilon_{EF}$；

$\Delta\varepsilon_{cc}$ = 拉伸蠕变变形与反向压缩蠕变变形两个方向中较小的一个蠕变变形，ε_{EF}；

四种应变分量 $\Delta\varepsilon_{ij}$ 中，i 为拉伸，j 为压缩，c 为蠕变，p 为疲劳。

由此可计算划分出来的各种非弹性应变在总非弹性应变范围中所占分数：

$$F_{ij} = \frac{\Delta\varepsilon_{ij}}{\Delta\varepsilon_{in}} \tag{2.3-55}$$

在寿命估算中，设对于每一种基本分量 $\Delta\varepsilon_{ij}$，均有Manson－Coffin关系式存在，即：

$$N_{ij} = C_{ij}(\Delta\varepsilon_{ij})^{\beta_{ij}} \tag{2.3-56}$$

先按上式计算出每个应变变程分量 $\Delta\varepsilon_{ij}$ 对应的损伤 $1/N_{ij}$，然后根据线性法则将各分量引起的损伤按比例进行加和，由此得到每一循环引起的总损伤：

$$\frac{1}{N_f} = \sum\left(\frac{F_{ij}}{N_{ij}}\right) \tag{2.3-57}$$

SRP的主要优点在于其普遍性，它可直接分析高温疲劳滞后回线路径，不用对复杂的应变循环作任何假设，因而它的预测准确度较高（特别是蠕变作用显著的场合），预测范围也较广，其显著的优点在于：

1）建立寿命上、下限　SRP可将任一复杂滞后回线（循环）区分成四个可能的分量，损伤最大的寿命关系式处于寿命的下限，损伤最轻者处于上限。寿命界限概念把复杂的分析简化，提供可靠的失效寿命估算。

2）简化温度影响　Halford等提出四个分量的每个寿命关系式都与温度无直接相关。但是，温度对总寿命的影响反映在将非线弹性应变范围区分成分量这一步骤，在相同加载条件下，如果温度不同，则所区分的应变分量不同（如蠕变分量就会随温度升高而增加），疲劳寿命也不同。但是，如果非弹性应变相等所区分的分量也相等，则即使试验温度不同，疲劳寿命却相同。因此，一旦把所加应变区分成分量，寿命估算就与温度无关了。

3）解释频率影响　在高低频率两极存在着失效寿命界限值，低频下限值使应变量向 $\Delta\varepsilon_{cc}$趋近，而进一步减少频率却并不一定增加 $\Delta\varepsilon_{cc}$ 量。因此失效寿命 N_{cc}就停止不再减少，反之高频一端亦是如此，增加频率，$\Delta\varepsilon_{pp}$与相应的 N_{pp} 也不再增加。

但是SRP也有一些不足，其主要缺点是必须将疲劳数据表示为塑性应变分量的函数，而这种数据常常难于得到。为了克服这一问题，Halford和Saltzman提出了改进的基于总应变而不是塑性分量的SRP方法。何晋瑞等亦提出了应变能划分法（简称SEP法），认为蠕变与疲劳是两种不同性质的损伤，因此决定蠕变－疲劳交互作用寿命的不是总的非弹性应变能，而应区分为蠕变应变能分量和塑性应变能分量。但这些方法尚未得到充分印证并广泛应用。此外，该模型没有很好反映环境的影响，若环境作用大于蠕变作用，则误差较大，这也是不能回避的问题。

（3）频率划分（FS）模型与频率修正损伤函数（FMDF）模型

为了反映高温条件下环境、时间对疲劳寿命的影响，Coffin建议在预测常温低周疲劳寿命的Manson－Coffin公式中加入频率因子来预测高温低周疲劳寿命：

$$N_f = C(\Delta\varepsilon_{in})^{\beta}\gamma^{m} \tag{2.3-58}$$

但其中的 γ 为全循环频率，无法反映波形的影响。于是，Coffin于1976年对公式（2.3-58）进行了修正，提出频率划分模型：

$$N_f = C(\Delta\varepsilon_{in})^{\beta}\gamma_t^{\,m}\left(\frac{\gamma_c}{\gamma_t}\right)^k \tag{2.3-59}$$

其中，γ_t，γ_c 分别为拉、压进程频率。

FS模型简便，在环境作用突出的场合适用性较好。但不能准确反映波形的影响，当蠕变作用显著时，可能造成严重误差。

考虑到疲劳裂纹通常在拉伸阶段才扩展。为此，Ostergren提出低周疲劳寿命由材料拉伸时吸收的能量控制，在高温下环境、时间的影响则由频率因子反映，从而得到如下预测寿命的频率修正损伤函数（FMDF）模型：

$$N_f = C(\sigma_t\Delta\varepsilon_{in})^{\beta}\gamma^{m} \tag{2.3-60}$$

其中，σ_t 为最大拉应力，频率因子 γ 的选择取决于材料对波形的敏感性，Ostergren对此提出了若干建议。

与采用非弹性应变变程的SRP和FS模型不同，FMDF模

型是用非弹性应变能作为损伤参数，考虑了平均应力对低周疲劳寿命的影响。但因其频率因子的选择带有明显的主观痕迹，仍不能准确反映高温下波形的影响。

（4）连续损伤力学方法

连续介质损伤力学的发展为高温低周疲劳寿命预测提供了一种新的方法。与经典的离散参数模型不同，连续介质损伤力学将高温低周疲劳的损伤破坏视为一个连续的耗散过程，用一个能够反映这种连续耗散过程的内变量，即能反映蠕变和循环塑性变形损伤的变量 D 来表征材料的损伤，并规定 $D=0$ 时材料无损伤，$D=1$ 时材料临界破坏。再由不可逆过程热力学原理，建立起对应的损伤演化方程，即可进行高温低周疲劳的寿命预测。

与时间相关的蠕变损伤可定义为：

$$\frac{dD}{dt}=\frac{A\sigma^{p}}{(1-D)^{q}} \tag{2.3-61}$$

疲劳损伤的计算公式与此相似：

$$\frac{dD}{dN}=\frac{B\Delta\sigma^{r}}{(1-D)^{s}} \tag{2.3-62}$$

假定循环应力/应变曲线可用指数关系描述：

$$\Delta\sigma=k(\Delta\varepsilon_p)^{1/n} \tag{2.3-63}$$

则疲劳损伤速率可以表达为：

$$\frac{dD}{dN}=\frac{C\Delta\varepsilon_p{}^{r/n}}{(1-D)^{s}} \tag{2.3-64}$$

不同文献中的符号有所不同，但和蠕变损伤的 Kachanov 模型基本上都是相同的。较常用到的蠕变损伤形式为：

$$\frac{dD}{dt}=\left[\frac{\sigma}{C(1-D)}\right]^{r}(1-D)^{-q} \tag{2.3-65}$$

而对疲劳损伤，则可表示为：

$$\frac{dD}{dN}=\frac{(1-D)^{-p}}{(p+1)N_f(\Delta\varepsilon_p)} \tag{2.3-66}$$

设蠕变损伤和疲劳损伤可以简单迭加，则损伤演化方程可表示为：

$$dD=\left[\frac{\sigma}{C(1-D)}\right]^{r}(1-D)^{-q}dt+\frac{(1-D)^{-p}}{(p+1)N_f(\Delta\varepsilon_p)}dN \tag{2.3-67}$$

据此，可先计算应力/应变循环，同时对诸循环逐一进行积分，直至达到临界损伤。

一般地，上式可以写作：

$$dD=F_c(\chi,\alpha,D_c)dt+F_f(\chi,\alpha,D_f)dN \tag{2.3-68}$$

式中，χ 为载荷控制参量（如应力、应变等）；α 为材料特性参数（如硬化指数等）；下标 c、f 分别表示蠕变和疲劳，损伤演化函数 F_c 和 F_f 可以通过不可逆热力学原理而导得。

作为典型实例，对于式（2.3-65）中的材料常数可通过拟合常规蠕变试验曲线而得到，而式（2.3-66）中常数需从疲劳试验中得到，其中的损伤可定义为常应变幅试验下，应力幅的减少 $\Delta\sigma$ 与稳定化后应力幅 $\Delta\sigma^*$ 的比较：

$$D=1-\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma^*} \tag{2.3-69}$$

（5）基于微观物理机制的模型

从科学的角度看，基于微观物理机制构造损伤模型应该最具一般性，在这一方面 Majumdar 和 Maiya 最早提出了物理机制模型。多年来，同类研究一直很活跃，但却鲜见有工程实用价值的研究工作。因此此处主要介绍 Majumdar 和 Maiya 的模型。

该模型认为蠕变损伤可用空洞尺寸 c 表征，而疲劳损伤可用裂纹尺寸 a 表征，于是通过对材料损伤的微结构研究可得其不同损伤机制的演化方程，如对 316 不锈钢：

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt}=\left(\begin{matrix}T\\C\end{matrix}\right)\left(1+\alpha\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)\right)|\varepsilon_p^m||\dot{\varepsilon}_p^k| \tag{2.3-70}$$

$$\frac{1}{c}\frac{dc}{dt}=\left(\begin{matrix}G_T\\-G_C\end{matrix}\right)|\varepsilon_p^m||\dot{\varepsilon}_p^k| \tag{2.3-71}$$

式中，系数 T 和 G_T 用于拉伸，而 C 和 $-G_C$ 则用于压缩，$|\varepsilon_p|$ 为当前总塑性应变的绝对值，包括时间相关和时间无关的分量。蠕变空洞扩张和裂纹扩展的干涉效应反映在 $\ln(c/c_0)$ 项中，c_0 为空洞尺寸的临界值，在此值之下空洞会消停。对上两式积分，当损伤加速，裂纹/空洞发展到足够大时，即为寿命终了。

据称，上述方程可以预测保持时间较短循环的 Coffin 型频率修正疲劳关系，而对常载荷下的 Monkman-Grant 关系亦可很好预测。

根据已发表的数据，有些研究者对各种方法的精度进行了比较，包括线性或双线性损伤、应变变程划分、频率修正疲劳和回路能量。从精度来看，很难比出一个高下。根据 Bernstein 的研究，不管何种方法，预测寿命都有大致 ±3 倍的误差分散带，见图 2.3-40。从平均来看，双线性损伤累积法则与其他任何更复杂的模型相比均不逊色，对更宽的载荷工况甚至有更好的适用性。Bernstein 还发现 Ostergren 的方法与试验数据的相关性最好，此法虽使用不多，但用后都得肯定结论，并且易于使用，可以自动计入波形因素。

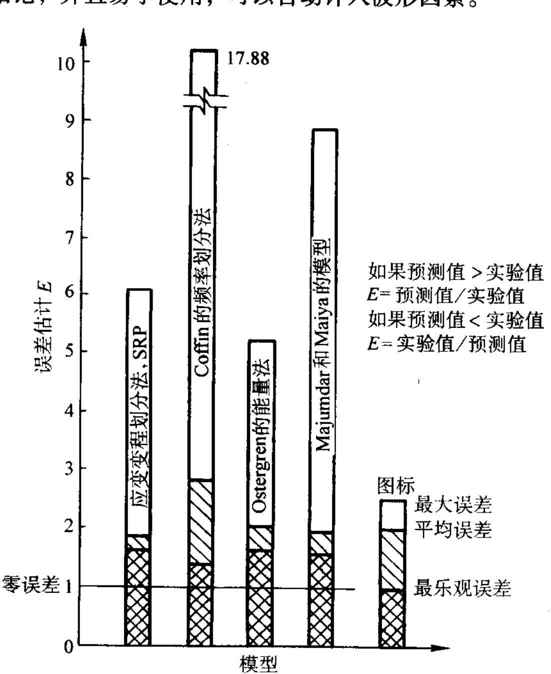


图 2.3-40　不同模型预测误差的比较

由此可见，近年出现的设计指南保留简单的线性损伤累积法则或仅稍加修改是有其道理的。简单的线性法则尽管难于实现精确的寿命预测，却比其他方法有更好的适应性。但也不是说疲劳/蠕变问题的评价方法已无改正的余地。双线性损伤累积法则在不能确知蠕变/疲劳交互作用机制时是合适的，但有些问题仍然未决，如 1 000 h 保持时间的作用到底有多大？目前一般认为这是纯蠕变问题，无须考虑循环因素，但却并没有足够的理论基础来证实。

2.4　低温疲劳失效

低温容器在航天、航空、机械、电子、地质矿产、冶金、建设、环保、交通、农业、卫生、食品、能源、化工等部门已经得到广泛的应用，对低温材料也提出了更高的要求。当金属材料的服役温度降低时，其屈服强度将增高，而延性和断裂韧性下降。材料（光滑试样）的耐久极限一般为抗拉强度的 0.3～0.5 倍，因而耐久极限会随环境温度的降



低而增大。一般可以根据抗拉强度关于温度的变化规律来估计描述材料疲劳行为的循环应变 - 寿命曲线。在高塑性应变和短寿命的条件下，材料的疲劳特性由其延性控制。材料的延性随温度的降低而降低，因此它的短寿命疲劳阻力也随温度的降低而降低。在长寿命区，疲劳性能受强度指标控制，所以降低温度将有可能提高疲劳寿命循环。图 2.3-41 对温度对应变-疲劳寿命曲线的作用作了示意说明。

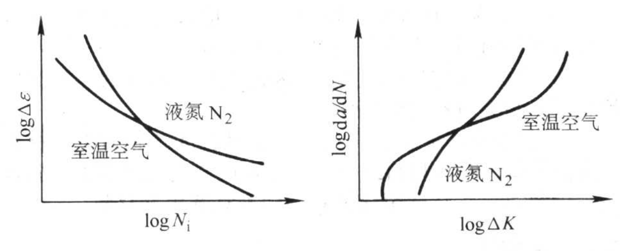


图 2.3-41 低温对金属材料疲劳特性的影响

在低温下，随着疲劳循环塑性的降低，疲劳裂纹扩展速率也明显发生变化。由于材料的断裂韧度随着温度的降低而降低，导致发生第三阶段（突发性的）疲劳破坏的名义 ΔK 值也将下降（如图 2.3-41b 所示）。材料在低温下的循环塑性较差，这可使其疲劳裂纹在低 ΔK 下不易扩展。因此温度较低时，应力强度因子范围的门槛值会有一定的提高。这里所述为一般性规律，材料和试验条件不同导致的结果会有一定差异。

低合金钢 16Mn 的疲劳裂纹扩展速率一般随温度下降而降低，应力强度因子范围的门槛值则提高，这种效应在近门槛值时尤为明显。随 ΔK 增大，温度效应逐渐减弱。当 $T=$ 125 K，试件在裂纹扩展了很短距离即发生脆断。图 2.3-42 示出了疲劳裂纹扩展速率随温度下降而降低的结果，但当温度进一步降低，裂纹扩展速率呈上升趋势，同时 K_f 值出现急剧下降。

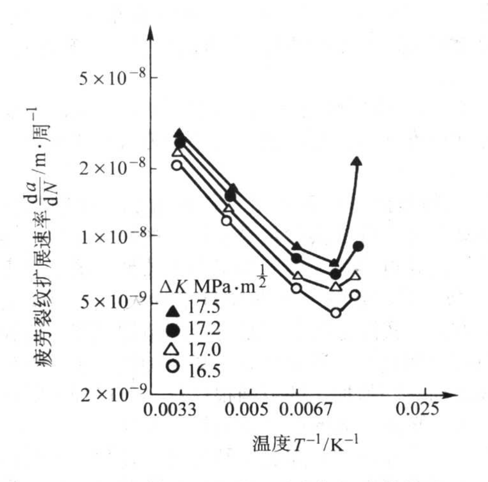


图 2.3-42 疲劳裂纹扩展速率与温度的关系
（16Mn 钢热轧状态，$R=0.1$）

奥氏体不锈钢在室温和低温下均发生循环硬化，经室温和低温应变疲劳可形成 α′马氏体和 ε 马氏体（ε 马氏体较少）。马氏体相变对不锈钢的循环变形行为影响很大。只可在不锈钢中添加微量元素来改善其低温疲劳行为。Vogt 等人对 316L 和 316LN 奥氏体不锈钢在 77 K（液氮中）、300 K（空气中）时进行了低周疲劳和疲劳裂纹扩展试验。对于 316L 合金，当 $\Delta\varepsilon_t=2.5\%$时，在低温 77 K 循环载荷下的特性与循环应力诱导马氏体的形成密切相关，这与亚稳定 304 奥氏体不锈钢是相同的。图 2.3-43 为 $\Delta\varepsilon_t=2.5\%$时，在 77 K 和 300 K 试验的 $\Delta\varepsilon_p/\Delta\varepsilon_t$ 随应力循环次数的变化，根据这个特性可以估算出累积的塑性应变。图 2.3-44 给出了 $\Delta\varepsilon_t=$ 2.5%时在 77 K 和 300 K 下 316L 和 316LN 的疲劳寿命，可见低温和元素氮对提高疲劳寿命的作用。

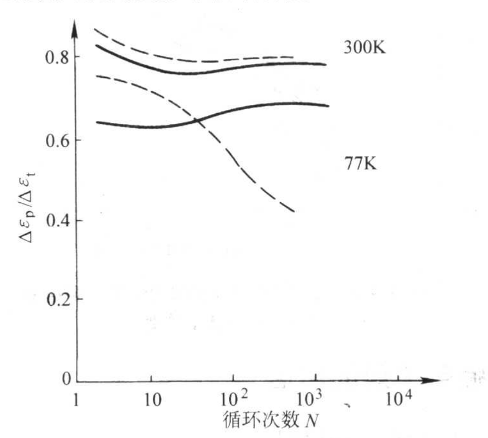
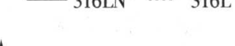


图 2.3-43 $\Delta\varepsilon_t=2.5\%$时，在 77 K 和 300 K 下 $\Delta\varepsilon_\pi/\Delta\varepsilon_t$ 随循环次数的变化



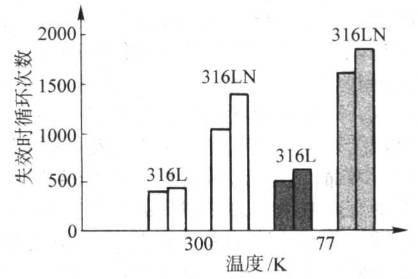


图 2.3-44 在 77 K 和 300 K 下 316L 和 316LN 的疲劳寿命
（$\Delta\varepsilon_t=2.5\%$时）

通过透射电子显微镜观察，316LN 钢在 $\Delta\varepsilon_t=0.6\%$，300 K 循环产生很均匀的位错分布，这些位错常常被限制在 {111} 滑移平面内，有时形成平面晶带，但在 300 K 产生的形貌没有壁垒形态。当 $\Delta\varepsilon_t=2.5\%$时，可观察到位错墙形貌产生。316LN 钢在 77 K，$\Delta\varepsilon_t=0.6\%$低温疲劳形成的位错结构很平，位错以密堆形式集中在空间 {111} 滑移面里，同时发现一些 ε 马氏体板条。与 300 K 时的试验和相同条件试验的 316L 钢比较，在 77 K，$\Delta\varepsilon_t=2.5\%$循环时，产生一种更为明显的亚结构组织。滑移十分平，而且堆积在原始滑移面里的位错形成晶带，还能观察到堆垛层错和 ε 马氏体。当两个方向的滑移面被激活时，则在 ε 马氏体板条的相交处形成 α′针状马氏体。对 77 K，$\Delta\varepsilon_t=2.5\%$循环试样的整体表面进行衍射，在 316L 钢中发现有大约 66%的 α′马氏体，而在 316LN 钢仅发现 4%的 α′马氏体。这证明了氮的作用，在循环应变过程中氮能防止磁性相的形成。

图 2.3-45 为 316L 和 316LN 钢的疲劳扩展速率（FCGR）随 ΔK 的变化。温度对它的影响取决于 ΔK 的范围，ΔK 较小时，低温下的裂纹扩展速率更大，而 ΔK 较大时则相反。在两种试验温度下，说明氮的作用降低了疲劳裂纹扩展速率。

试验表明低温和氮合金化显著地改变了 316L 奥氏体不锈钢的循环性能，氮增加了 300 K 和 77 K 温度下 316L 型不锈钢的疲劳强度；氮稳定 γ 奥氏体，阻止应变诱发磁性相转变；氮和降低温度有利于平面滑移。

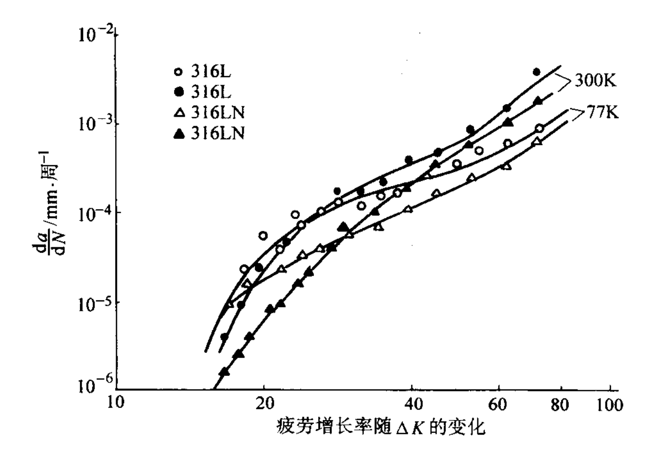


图 2.3-45　316L 和 316LN 钢的疲劳扩展速率（FCGR）随 ΔK 的变化

3　疲劳失效的防治

3.1　结构设计与材料

机械结构设计应包括为完成规定运动的结构形状设计和为达到规定使用寿命的强度设计。

对于机械结构的形状设计，在保证完成所需的运动规律要求的同时还应考虑所要达到的使用寿命及对它提出的强度要求。这就是说，结构几何形状要与结构强度协同确定。尤其要注意几何过渡区的形状、尺寸、强度和寿命的依赖关系。忽视这点，则结构形状的设计就难以做到合理。目前国际上复杂机械结构的形状优化，可引用拓扑学理论，同时保障结构的疲劳寿命，以及形状合理、重量轻的目标。

对于承受交变载荷和冲击载荷的构件，在结构形状设计时应特别注意采取减小应力集中的措施。相应的措施包括：加大应力集中处的圆角半径，避免尖角，适当加大危险截面尺寸；设卸载孔、卸载沟或卸载槽，改进应力流线，从而降低应力集中；改善载荷的不均匀分配，如对螺栓连接，应增加螺母的柔度，使各螺牙间的载荷分配趋于均匀，降低第一牙的载荷，从而提高其疲劳强度；改进焊接结构的设计，应使焊缝离开应力集中部位，如管道应采用三通锻件，避免焊缝出现在接管根部；采用打磨、磨削方法使对接焊缝的凸出部分平滑，将焊趾处磨成圆角过渡，以降低其应力集中。

结构强度设计方法有静强度设计与疲劳寿命设计，或结构疲劳强度设计与寿命预测等。重要构件应根据所设计构件的使用寿命要求、工况、载荷类型、材料、工艺等具体情况选择适当的结构疲劳强度设计方法，并注意方法的正确使用。提高结构疲劳强度的措施应针对所采用的设计方法，通过对影响疲劳强度各主要因素的分析，得出相应对策。一定要注意不同类型的特殊性。

合理的结构设计应既满足运动规律要求，又能达到规定的使用寿命。一般方法是先按运动规律确定构件几何形状，而后通过应力分析找出应力集中的危险部位，采取适当的提高措施，再进行结构疲劳强度设计和寿命预测，即合理的结构设计。目前已可以通过计算机采用先进的疲劳分析软件进行设计。如若优良设计的承载能力为 100%，那么合理的结构设计可承担其中的 50%。

对于疲劳设计，材料的选择十分重要，根据设计构件的疲劳强度要求，选择满足其所需性能的材料，是完成优良设计的重要环节。尽管结构设计合理，如果材料选择不当，势必造成构件强度不够（材料性能未达使用强度要求），或构件强度过剩（材料性能大大超过使用强度要求）的不合理状况，这均是不能允许的。材料选择的合理，可承担优良设计构件承载能力的 10%左右。材料的选择一般可遵循下述原则：

1）对于承受循环冲击载荷的构件，应在满足一定强度要求的前提下，尽量选择韧性好的材料。材料基本选定后，应尽量提高其韧性性能，或称之为强度与塑性的合理配合。

2）对承受高温和循环载荷的构件，应选用高温性能好的材料，并注意兼顾常规疲劳性能。

3）对在腐蚀环境中工作的构件，应选用抗该种介质腐蚀能力强的材料，也应兼顾常规疲劳性能。

4）在材料的选择中，应以达到构件所要求的性能为宗旨，同时注意材料的经济性。

5）如果有两种材料可选时，如材料 A 价格较低，材料 B 价格较高，但 A 材料经一定热处理或强化处理后能达到规定性能要求，则宜选用 A 材料，而不宜选用 B 材料。

3.2　冷加工

冷加工是最基本的机械加工方法，通常是指通过切削方式（车、铣、刨、磨、钻、镗、铰及拉削）从机械工程材料上去除多余的部分，或通过冷压、冷拔、冲压等方法使被加工件达到需要的形状和尺寸精度的机械加工方法。各种切削加工实际上都是刀具从工件表面切除多余的材料，只是不同的加工方式，刀具与工件的相对运动形式有差异。

1）车削是工件做旋转主运动，刀具作直行进给运动。主要适合加工轴、套、盘类零件，也常用于车螺纹、锥面、端面。

2）铣削是铣刀作旋转主运动，工件一般作直线进给运动。铣削加工主要用于加工平面，也可以加工斜面、成形面、沟槽、切断和刻度。

3）刨削是刀具与被加工件作相对往复直线运动。刨削用于加工平面、各种垂直的槽（如键槽、花键槽）、V 形槽、T 形槽和燕尾槽，并可以断续地加工零件表面。

4）钻削主要是指在实体材料上钻孔的工艺过程。钻孔方式一般有两种：一是钻头回转，工件不转（在钻床、镗床上钻孔）；二是工件回转，钻头不转（在车床上钻孔）。

5）镗削是对零件上配合孔的精加工，一般是镗刀旋转、工件不动。

6）铰削是应用较普遍的孔的精加工方法，主要用于修光孔径和校准孔径，所用的刀具是铰刀（有手铰刀、机铰刀两种）。

7）拉削是指用拉刀加工工件的方法，拉削时只有拉刀的主运动，对工件的去除量是由拉刀的尺寸结构决定的。拉削加工一次就可以完成刨削加工多次才能完成的任务。

8）磨削是以砂轮上的磨粒自工件表面层切除细微切屑的加工方式，实际上磨削就是每个细微切削刃（磨粒）对被加工面的切削过程，通常是砂轮高速旋转，工件与砂轮作相对直线运动。磨削加工的范围很广泛，可以加工零件的外圆面、内孔、平面、成形面（如齿轮、螺蚊）。

此外，冷冲压、拉深也是利用模具在相当大的压力下使工件毛坯在模腔内产生塑性变形，从而获得所需的形状的冷加工工艺过程。金属零件的冷冲压加工有以下特点：①可以冲压形状复杂的零件，废料较少；②零件具有一定的精度和表面粗糙度，互换性较好；③能获得重量轻，材料消耗少，强度和刚度较高的零件；④冲压操作简单，工艺过程便于机械化和自动化，生产效率很高，零件成本低。机械零件的冲压加工在汽车、航空、电器、仪表及航天工业中都有广泛应用，尤其是在大批量生产条件下，这种加工方法更具有突出的优越性。

在冷加工过程中，会使已完成的零件产生残余应力集中、表面微裂纹、表层及接近表面层的材料显微组织改变，



这些将影响零件使用的疲劳寿命。但是，对于每种不同的冷加工方式，影响零件使用疲劳寿命的主要原因是不同的。针对不同形式的冷加工，可以改进加工工艺，以预防和提高其使用疲劳寿命。

为了评估冷加工对疲劳寿命的影响，在评价疲劳强度设计中引入了表面加工系数 β，它定义为某种表面冷加工状态的试样的疲劳极限 $(\sigma_{-1})_\beta$ 与磨削试样的疲劳极限 σ_{-1} 的比值，即

$$\beta=\frac{(\sigma_{-1})_\beta}{\sigma_{-1}} \tag{2.3-72}$$

图 2.3-46 所示为不同的冷加工方式对应的表面加工系数。

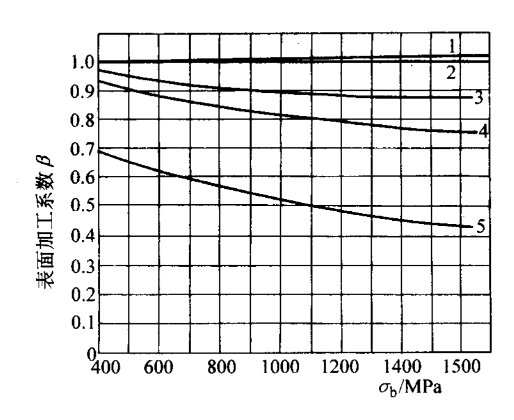


图 2.3-46　钢件冷加工的表面加工系数

1—抛光；2—磨削；3—精车；4—粗车；5—锻造表面

通常车削加工时，产生应力集中和表面微裂纹。特别在零件拐角半径小，尤其是横截面形状发生急剧变化时，会在局部发生应力集中而产生微裂纹并扩展成疲劳裂纹，导致疲劳断裂。

磨削时，工作表面、次表面由于受到磨削热和磨削力的作用，引起表面组织和应力状态发生变化，导致表面回火损伤或淬硬损伤。不仅工件表面层产生塑性变形，由于磨削力要比其他切削力大数十倍，产生的磨削热也更大，使工件表面层瞬间温度达数百度，从而使工件表层的材料性质改变。磨削变质层厚度一般在几十微米内变化，越接近表面层，回火析出的碳化物越多，颗粒越大，压应力越低。磨削表面残余应力一般表现为拉应力，存在于零件表面层内，它的大小和深度取决于磨削热与工件材料特性。

冲压、拉深是利用模具使工件达到所需形状的冷加工过程，通常比切削和磨削产生更大的塑性变形。由于变形更大，也就产生更大的应力、应变。由于冲压、拉深也是塑性加工的范畴，对冲压、拉深这类冷加工与疲劳寿命的相关性讨论在后面的塑性加工一节中介绍。

对于汽轮机叶片加工过程中的一些影响疲劳寿命的因素也曾进行研究，表 2.3-2 给出了影响叶片使用疲劳寿命的定性关系。

表 2.3-2　加工时对疲劳强度有影响的因素

加工时发生的现象	影响因素	疲劳强度		
		拉压	弯曲	扭转
表面层塑性变形	A_1——应变硬化程度	↑	↑	↑
	B_1——硬化层厚度	↑	↑	↑
	C_1——残余应力大小	↓	↑	↓
表面受热	A_2——软化程度	↓	↓	↓
	B_2——时效程度	↑	↑	↑
	C_2——残余应力大小	↓	↓	↓
表面粗糙度	A_3——刀痕深度	↓	↓	↓
	B_3——刀痕锐度	↓	↓	↓

3.3　塑性加工

材料的塑性加工是指将固态坯料在很大的压力下产生永久性变形，制成所需要的形状和尺寸的机械加工工艺。主要的塑性加工方式有锻造、轧制、冲压、拉拔、挤压等。塑性加工的优点是：①与冷加工的切削加工相比，因为是无切屑加工，可以节省材料。除工艺原因所造成的废料以外（如切头尾、氧化皮等），加工过程本身是不会造成废料的。②金属塑性变形过程中使其内部组织以及与之相关的物理、力学等性能得到改善。③产量高，能量消耗少，成本低，适于大批量生产。塑性加工也有缺点：①对要求形状复杂，尺寸精确，表面十分光洁的加工产品还达不到金属切削加工方法的精度。②塑性加工仅能用于生产具有塑性的金属材料，而且在成本和形状复杂程度方面也远不如铸造方法。

轧制是借助于旋转的轧辊与金属接触摩擦，将金属咬入轧辊缝隙间，再在轧辊的压力作用下，使金属在长、高、宽三个方向上完成塑性变形过程。轧制目前大致分为纵轧、斜轧、横轧三种。型材、板材、带材主要是用轧制方式生产。

锻造是用锻锤的往复冲击或压力机的压力使金属进行塑性变形的过程。锻造可分为自由锻造、模型锻造两种。锻造加工广泛应用于各工业部门。

冲压是把被加工件冲压成所需形状的加工，其应用范围很广。它不仅可以冲压金属板材，而且也可以冲压非金属材料；不仅能制造很小的仪器仪表零件，而且也能制造如汽车大梁这类的大型部件；既可以制造一般精度和形状的零件，也可以加工高精度的复杂形状零件。

拉拔是指金属通过固定的具有一定形状的模孔中拉拔出来，而使金属断面缩小、长度增加的一种加工方式。主要的拉拔加工有拉丝、拔管。拉丝是使外力作用于被加工金属前端，金属通过一定的模孔，其断面逐渐缩小、长度增加的过程。拔管是将空坯通过模孔（用芯棒或不用芯棒）在其前端施加拉力，使管径减小、管壁变薄（或加厚）的过程。

挤压是将金属放入挤压机的挤压筒内，以一端施加压力迫使金属从模孔中挤出，而得到所需形状制品的加工方法。挤压多用于有色金属的加工，特别是型材、管材的加工。

塑性加工中与疲劳使用寿命相关的缺陷主要有两大类。

1）拉缩破损：材料变薄、龟裂、裂纹、折断。典型例子包括①线板等弯曲拉缩开裂；②板材液压胀形拉缩开裂；③板材凸模胀形和拉张成形等的拉缩开裂；④板材拉伸弯曲成形的拉缩开裂；⑤型材弯曲拉缩开裂；⑥带台凸缘弯曲的拉缩开裂；⑦内缘翻边成形的拉缩开裂；⑧拉延和变薄拉延时壁部的拉缩开裂；⑨拉延时底部的拉缩开裂；⑩胀孔成形的拉缩开裂。2）纵弯破损：产生皱折、折叠。典型例子包括①棒料镦粗（翘曲、扭曲、弯扭曲）；②厚壁短管的镦粗；③厚壁长管的镦粗；④厚壁管的弯曲；⑤板面内弯曲；⑥型材的弯曲；⑦板材收缩弯边成形；⑧板材拉伸弯边成形；⑨拉伸的凸缘皱纹（圆环状板的翘曲）；⑩拉延的突起－皱折（开口端的局部纵弯曲）；⑪拉延的突起-皱折（凹模拐角

部）；⑫拉延的突起-皱折（凸模拐角部）；⑬拉延后卸料造成的皱折。

此外，板材弯曲加工时往往不形成平滑的曲面而出现折角，一般称它为“折痕”，这是由于屈服点的延伸变大所引起的倾向，可以用调质轧制予以防止，以提高疲劳使用寿命。调质轧制就是将板材的表面层局部硬化处理。

对于冷拔、冷压等塑性加工过程，由于变形使材料晶体内的位错增加，更进一步的变形困难，即产生加工硬化。同时，晶粒的尺寸已经伸长，使再弯曲和压缩更困难。这些都使材料脆性增加，容易断裂。冷拔、冷压还会产生内应力，如拉深材料和深冲材料表面存在拉应力，在使用时容易产生腐蚀裂纹，使疲劳寿命下降。提高冷拔、冷压等塑性加工产品的常用方法是表面轧制和喷丸处理，从而使材料的疲劳极限提高。

由于塑性加工通常是在高温下的塑性变形，一方面产生机械破碎作用，消除了粗大组织，改善了原铸态组织；另一方面则产生形变再结晶过程，原粗大奥氏体晶粒重新生核、长大，使之得以细化，主要影响因素为变形量、变形温度、变形速度以及冷却规范等。在锻造、轧制、挤压、拉拔等不同的塑性加工形式下，采用合适的工艺可以达到细化晶粒的目的。

不同塑性加工方式的疲劳强度变化有不同的规律，根据已有的结果不妨分以下几种情况讨论。

冷拔：对钢丝冷拔进行过大量研究，表明在常温条件下拔丝时，因表面的加工硬化，使疲劳极限提高。但表面上通常产生拉伸残余应力，为此可用低温退火或改善加工方法来减轻其影响，疲劳强度将进一步提高。表 2.3-3 为对冷拔钢丝进行不同处理的结果，钢丝碳含量为 0.15%，将其从直径 4.2 mm 冷拔成 4 mm 以后，在空气和自来水的腐蚀性条件下，进行旋转弯曲试验。对于水中的腐蚀疲劳，退火作用明显，而常温滚压加工有很好的效果。

表 2.3-3　冷拔钢丝的疲劳极限

条　件	抗拉强度 /MPa	硬度 /HV	表面残余应力 /MPa	最大残余应力 /MPa	空冷疲劳极限 /MPa	水冷疲劳极限 /MPa
冷拔后未热处理	172.0	381	310	320	320	75
250℃退火	184.0	419	265	280	350	103
630℃退火	92.0	236	0	0	330	170
滚压加工	90.5	244	-220	-510	430	390

挤压：钉孔挤压强化及干涉配合强化是用塑性加工过程实现的提高疲劳寿命的方法，图 2.3-47 示出了强化后元件的疲劳寿命及其分布与干涉量之间的关系。

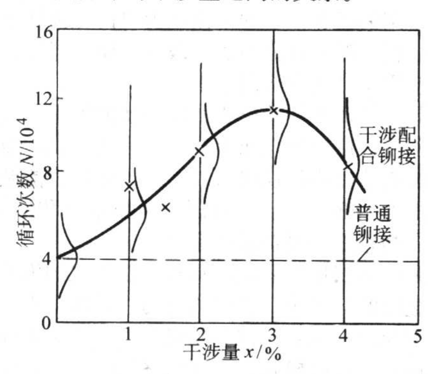


图 2.3-47　强化干涉量与疲劳寿命的关系

通过冷挤压强化可以改善 2024-T351 铝合金的疲劳寿命，由于冷挤压使裂纹扩展减缓，从而延长疲劳寿命。图 2.3-48 对冷挤压强化处理前后的疲劳寿命进行了比较，发现在不同的疲劳寿命使用阶段进行冷挤压强化处理，对疲劳寿命的改善效果是不同的，在原零件疲劳寿命的 25% 处进行冷挤压处理可以获得最佳改善疲劳寿命的效果。

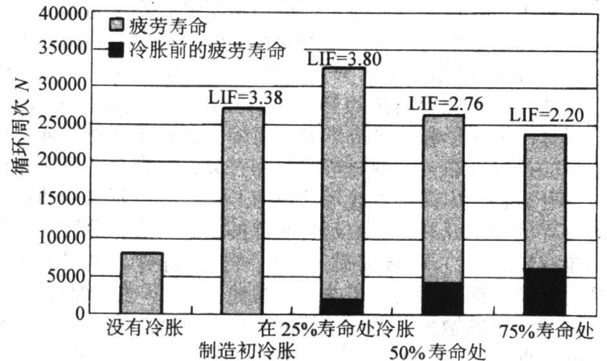


图 2.3-48　冷胀处理前后的疲劳寿命比较
（LIF 为寿命改善倍数，Life Improvement Factors）

锻造：铸造金属材料具有粗大的树枝状组织，如进一步在高温下加压成形，晶粒就变细，与锻造金属纤维组织平行方向的强度得到改善，但在与纤维组织垂直的方向上强度几乎不起变化。因此，材料产生了各向异性。

锻造比（原截面积/锻造后截面积）是影响疲劳强度的主要因素，如图 2.3-49 所示为不同锻造比的试件的旋转弯曲疲劳试验结果，所用材料含 13% Cr、0.15% C，锻造后在 850℃下退火 2 h。在室温下的锻造比达到 18 左右时，疲劳极限上升。锻造比超过 18 时，疲劳极限稍有下降。在 400℃，锻造比即使在 18 以上，也将出现疲劳极限缓慢上升的趋势。

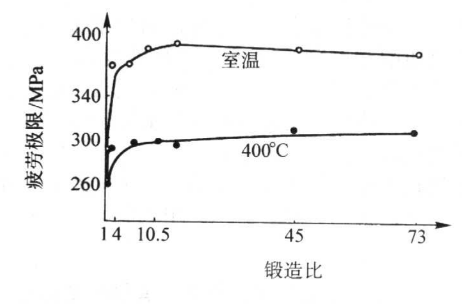


图 2.3-49　锻造比和疲劳极限的关系

夹杂物是产生各向异性的重要原因，如果用真空熔炼使夹杂物减少，则各向异性将变小。各向异性的大小也随加工程度的大小而异，加工方向上的疲劳极限越高，垂直方向的疲劳极限下降就越大，这种情况示于表 2.3-4。

轧制：由轧制引起的疲劳强度变化和锻造时大体相同。轧制方向的强度上升，而垂直于轧制方向的强度上升不大，从而产生各向异性。



表 2.3-4　各向异性引起的疲劳强度下降

加工方向的疲劳极限	垂直方向的疲劳极限下降率/%	下降率的最大值/%	取平均值的实验数据/%
<300 MPa	15	28	15
300~450 MPa	17	31	16
450~600 MPa	20	45	23
>600 MPa	29	41	13

此外滚压工艺对改善螺纹疲劳寿命的作用值得一提，滚压是某些金属材料的坯料受到具有一定截形的滚压工具的轧制而产生塑性变形，从而形成相应截形工件的一种工艺方法。螺纹滚压是一种无屑加工方法，其实质是利用某些材料在冷状态下的可塑性进行加工，使坯件在滚压工具压力的作用下产生塑性变形，碾制出相应的螺纹。滚压螺纹表面存在压缩残余应力、加工硬化，其表面不平度小，断面形状和螺距准确，因此，热处理后进行滚压，疲劳极限可大幅度提高。

3.4　喷丸处理

喷丸处理是一种常用的材料表面冷加工方法，是指将大量弹丸以高速撞击受喷工件的表面，实现表面清理、粗糙度加工、成形、校正和机械强化等多种功能。喷丸处理技术最早于 1870 年在美国开始使用，随后其应用范围逐渐扩大，适用于各种普通钢、高强度钢和有色金属的表面处理。喷丸处理具有设备简单、操作简便、耗能少、生产效率高和适应性广等优点，在提高汽车、飞机、坦克和各种机床的齿轮、轴承、焊接件、弹簧、涡轮盘、叶片及模具、切削工具等的使用寿命和防腐能力方面发挥了重要的作用。

根据使用目的的不同，喷丸处理分为如下几类：

1) 喷丸成形。指大型整体壁板类的成形，不需使用模具，特别适合大型机翼、机身、火箭整体壁板的成形。

2) 喷丸校正。指校正一些薄壁圆筒形零件，适用于大型液压支柱、起落架动筒等。

3) 喷丸装饰。用于亚光处理、获得漫反射表面、喷制各种图案等。

4) 喷丸退漆。应用于喷塑料丸进行退漆，可以解决环保问题，对工件和人体均无损伤，安全可靠。

5) 喷丸清理。清理工件表面在加工、运输、存放过程中形成的氧化皮、铁锈制模残留的型砂、焊渣、尘土以及油和其他污物，提高涂层与基体金属的结合力和抗腐蚀性能。喷丸清理的打击力大，清理效果明显。

6) 喷丸强化。使受撞击的金属材料产生塑性变形，组织结构得到细化，得到强度和硬度。

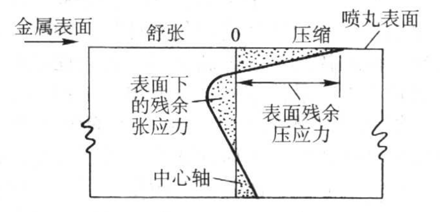
与疲劳强度密切相关的是喷丸强化，喷丸强化能显著提高在交变载荷下工作的机器零件的疲劳强度和使用寿命。经喷丸强化的零件，其表层金属经过多次循环塑性变形发生晶粒破碎、晶格歪曲和高密度的位错（使裂纹扩展困难），奥氏体转变为马氏体。

疲劳强度和晶粒大小有密切关系，对黄铜材料疲劳寿命的研究表明：在细晶粒多晶体金属中，在其他参数保持不变的情况下，金属的疲劳寿命随晶粒的尺寸增加而减少，70-30 黄铜的平均疲劳寿命 N_f 与晶粒尺寸 d 大致有如下关系：

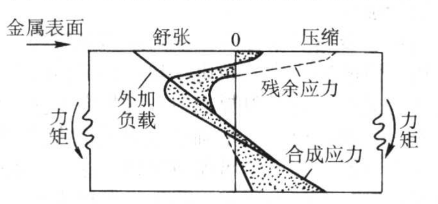
$$N_f \sim d^{-(1+m)/2m} \qquad (2.3\text{-}73)$$

其中，m 值在 0.5 左右。

同时喷丸过程中在晶粒内产生很大的微观应力，从而使金属材料表层的强度和硬度增加。图 2.3-50 为喷丸强化降低由外加载荷引起的表面应力的示意图。新近采用有限元法对喷丸过程的模拟很好地揭示了残余应力的分布和工艺参数的影响，如图 2.3-51a 为多个弹丸喷丸时的残余应力分布，图 2.3-51b 为横向残余应力随着应变硬化速率 H 的变化，H 数值越大，残余压应力值越小，压应力层越深，应力分布规律不尽一致。

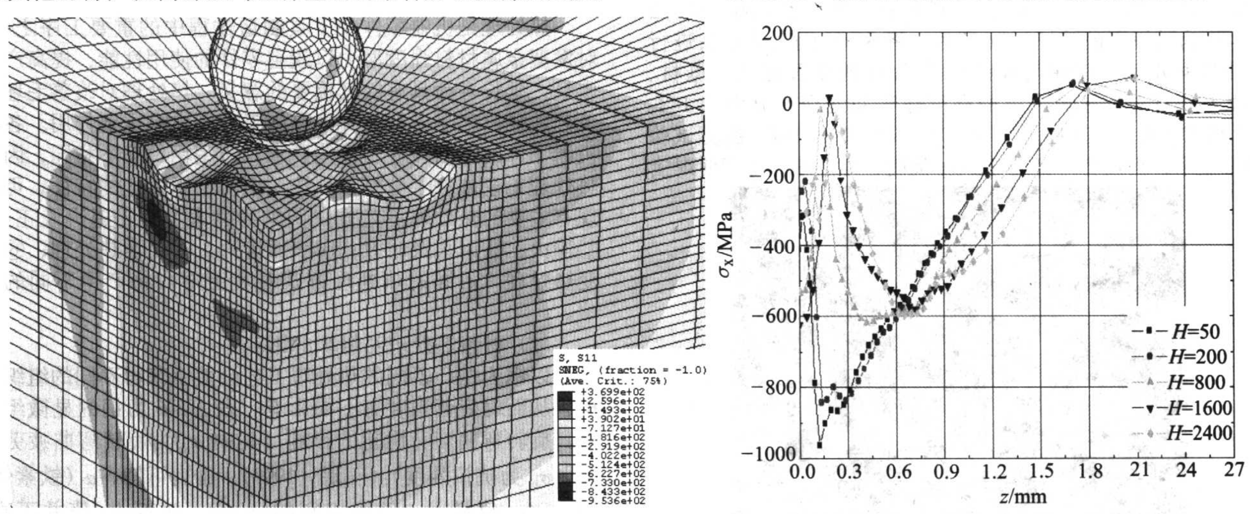


(a) 喷丸处理金属无外界载荷时的感应应力状态



(b) 喷丸处理金属在有外加力矩时的应力状态

图 2.3-50　喷丸处理降低由外加载荷引起的表面应力



(a) 多个弹丸喷丸的残余应力分布　　(b) 横向残余应力随着应变硬化速率的变化

图 2.3-51　多个弹丸喷丸时的残余应力分布

（钢丸半径 r = 0.3 mm，初始速度 v = 210 m/s，目标物体沙漏参数 s = 3）

实验室和工业生产实践表明，喷丸强化不仅能提高零件的室温和高温疲劳强度，还能提高它们的接触疲劳和应力腐蚀开裂抵抗力。早在20世纪70年代，东风汽车公司就用喷丸强化解决了汽阀弹簧和变速箱1-倒档齿轮的早期断裂问题，该工艺目前已成为汽车悬挂弹簧的常规处理方法。表2.3-5显示喷丸处理可显著提高汽车变速箱齿轮的弯曲疲劳强度和接触疲劳强度。

表 2.3-5　喷丸处理对汽车变速箱齿轮弯曲疲劳强度和接触疲劳强度的影响

喷丸工艺	弯曲疲劳试验			接触疲劳试验		
	寿命范围 $N/10^6$	平均寿命 $N/10^6$	相对寿命	寿命范围 $N/10^6$	平均寿命 $N/10^6$	相对寿命
未喷丸	0.167～1.83	0.998	1.00	3.15～4.41	3.78	1.00
一般喷丸	2.30～2.77	2.54	2.54	1.89～2.23	2.06	0.545
加强喷丸	2.20～4.48	3.34	3.35	4.92～5.31	5.115	1.35

喷丸强化具有诸多优点，如：①喷丸强化可在工件表面形成厚度为0.1～0.8 mm的强化压应力层，强化效果优于渗氮和渗碳处理；②喷丸强化可使工件的多种力学性能得到综合提高，包括组织结构、抗疲劳强度、耐磨性、抗应力腐蚀等；③喷丸强化能减弱或消除许多表面缺陷的影响，使表层浅的缺陷压合，产生超过缺陷深度的压应力层，不受工件表面状态的限制；④喷丸强化不改变工件表层材料的化学成分，适合于对特殊材料的处理。

新近的研究发现：纳米金属材料由于晶粒细小，界面密度高，表现出独特的力学和物理化学性能。因此，利用纳米金属的优异性能对传统工程金属材料进行表面结构改良，即制备出一层具有纳米晶体结构的表面层，将提高工程材料的综合力学性能和环境服役行为。由于表面纳米层晶界密度高，晶界作为易快速扩散传质的通道，可以降低渗碳、渗氮的温度，缩短渗透时间，改善渗层质量。另外，表面纳米化还可有效抑制裂纹萌生，内部粗晶组织可减缓其扩展，提高材料的抗疲劳强度。

传统的纳米金属制备方法，如金属蒸发凝聚-原位冷压成型法、机械研磨法、非晶晶化法和电解沉积法等，由于制备技术复杂、成本太高，限制了纳米材料在工业上的实际应用。近年来，随着高速、高精确度喷丸投射机的开发成功，利用喷丸技术可成功实现金属表面的纳米化。目前利用超音速喷丸技术，已可以在平板类、轴类、发动机的叶片等复杂工件上实现表面纳米化。对316L不锈钢表面进行30 s的轰击后，表层显微组织形成了结晶位向为任意取向的纳米晶相，晶粒平均尺寸为10 nm，硬化层深度达5～30 μm。图2.3-52为其表面的暗场TEM照片。将SS400钢对接接头进行高能喷丸处理，其硬度和疲劳寿命得到显著提高：母材、HAZ和焊缝三个区域表层的硬度在喷丸处理前分别为148、212和277HV，处理后增加为494、501和483HV。疲劳试验结果显示，当疲劳寿命为2×106周时，高能喷丸处理使焊接接头的疲劳强度提高了79%。采用高能喷丸技术对工业纯钛进行表面纳米化处理，发现喷丸时间对材料的塑性变形和显微硬度有明显的影响（如图2.3-53和图2.3-54）。

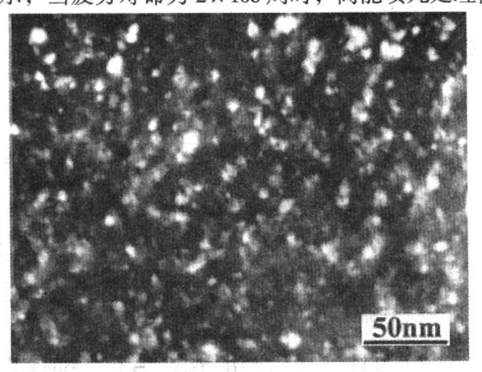


图 2.3-52　316L不锈钢经30 s超音速喷丸处理后的表面暗场TEM照片

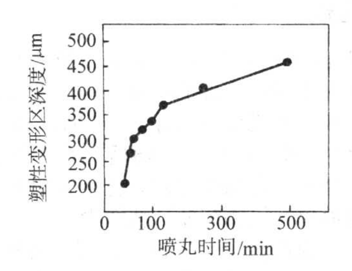


图 2.3-53　塑性变形区的深度随喷丸时间的变化

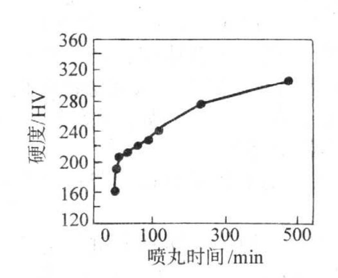


图 2.3-54　表面显微硬度随时间的变化

3.5　热处理

热处理是机器零件及工具制造过程中的重要工序之一，对发掘金属材料强度潜力以改善零件的使用性能，提高产品质量，延长寿命具有极其重要的意义。热处理对改善毛坯的工艺性能以利于进行各种冷热加工方面也有重要作用。各种机器零件的形状尺寸、性能要求及所用钢材互不相同，因而热处理工艺方法十分繁多。按照钢材组织变化的特征，可将现有主要的热处理工艺方法归纳为六大类：①退火及正火；②淬火；③回火及时效；④表面淬火；⑤化学热处理；⑥形变热处理。不同的热处理方式对疲劳寿命将产生不同的影响。

(1) 材料热处理对组织的影响

以钢为例，不同的热处理工艺会使钢获得不同的组织结构，从而对疲劳强度有不同影响。表2.3-6为钢的显微组织对其旋转弯曲疲劳性能的影响（其中σ_{ub}为旋转弯曲疲劳极限，σ_b为抗拉强度）（王珉，1999）。由表可知，α（铁素体）的σ_{ub}/σ_b值最大，但由于它的σ_b小，故其σ_{ub}值并不高。回火M（回火马氏体）和回火B（回火贝氏体）亦具有高的σ_{ub}/σ_b比值，且回火M和回火B又具有高的σ_b，故具有高的疲劳极限，并富有韧性。



表 2.3-6　钢的显微组织对其旋转弯曲疲劳性能的影响

显微组织	σ_{ub}/σ_b	显微组织	σ_{ub}/σ_b
α（铁素体）	0.57～0.63	回火 M	0.55～0.60
α+P（铁素体+珠光体）	0.38～0.62	回火 M+回火 B	0.51～0.60
P（珠光体）、碳钢	0.38～0.45	回火 B	0.50～0.55
M（马氏体）	0.26～0.30	S（索氏体）	0.36～0.48
合金钢	0.23～0.47	γ（奥氏体）	0.35～0.45

另外，共析钢可以获得片状珠光体或球状珠光体。片状珠光体的弯曲疲劳极限为球状珠光体的 84%，这可能是由渗碳体形状不同造成不同程度的应力不均匀性所致。

钢中铁素体和珠光体的含量不同以及晶粒尺寸的不同，均对疲劳裂纹扩展的门槛值 ΔK_{th} 有影响。图 2.3-55 示出了碳钢中铁素体含量与晶粒大小对门槛值的影响。从图中可以看出，当铁素体含量增加并且晶粒也比较粗大时，其门槛值有显著提高，晶粒细小时则 ΔK_{th} 反而降低。所以，对多数碳钢来说，用细化晶粒的办法来提高其门槛值，效果不大。

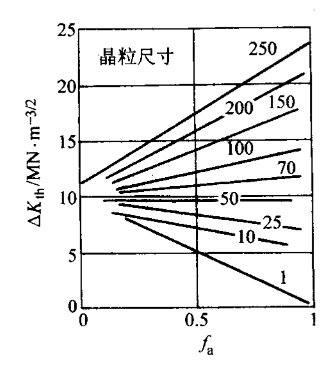


图 2.3-55　碳钢中铁素体含量与晶粒大小对门槛值的影响

对于高强度钢来说，采用等温淬火可得到下贝氏体和残留奥氏体，这对提高门槛值有良好作用，特别是对残留奥氏体。故在钢中有适量的残留奥氏体，对提高 ΔK_{th} 和降低低应力下的 da/dN 均有利。

回火对中碳合金结构钢疲劳裂纹的扩展速率也有明显影响。随回火温度的升高，疲劳裂纹扩展速率下降，在 400℃ 回火时出现最低的扩展速率（40CrMo）。此后随回火温度的继续升高，裂纹扩展速率又重新加快，即经中温回火的中碳合金结构钢具有最好的疲劳性能，它的显微组织为回火托氏体。

（2）表面热处理的影响

为了增加机械零件的疲劳强度，通常采用高频淬火、渗碳、渗氮、碳氮共渗、扩散渗氮等表面处理方法。这些表面处理在表面产生压缩残余应力并使表面材质得到改善，因此疲劳强度得以上升（但当残余应力为拉应力时，疲劳强度则下降）。由切口或其他原因引起的应力梯度越大时，处理效果一般更显著。

1）高频感应加热淬火、扩散渗碳处理及渗碳淬火　经对碳钢和合金钢的大量疲劳实验研究，可以得出高频感应加热淬火和扩散渗碳处理的综合影响图。如图 2.3-56 所示为高频感应加热淬火和扩散渗碳处理对缺口试件疲劳强度的综合作用，在硬度相同的条件下，高频感应加热淬火件的 σ_{u2}（试样破断时的疲劳强度）大约是扩散渗碳处理件的 2 倍。这表明压缩残余应力的效果在高频感应加热淬火的情况下是非常明显的。但是，在硬度大于 500HV 以后，高频感应加热淬火和扩散渗碳处理的 σ_{u2} 的上升都不太显著。

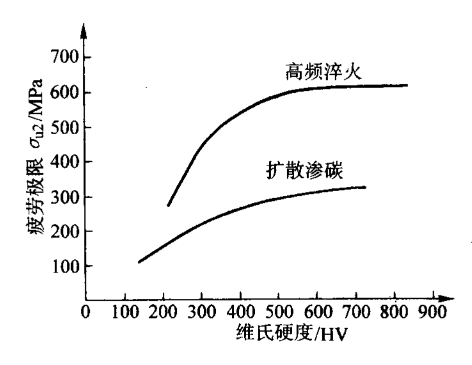
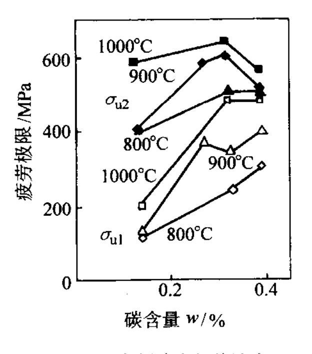


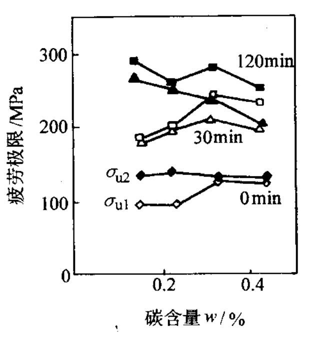
图 2.3-56　高频感应加热淬火和扩散渗碳处理对提高缺口试件疲劳强度的作用

渗碳淬火和高频感应加热淬火一样，广泛地用于提高机械零件的强度。西冈等人对经过高频感应加热淬火、渗碳淬火的齿轮实物进行疲劳试验，研究了表面残余应力、表面硬度对齿轮疲劳强度的影响。试验结果表明，高频感应加热淬火使疲劳强度提高，其中约 68% 是残余应力引起的，其余 32% 则由硬度提高所引起，而在渗碳淬火情况下，大约 55% 是残余应力所引起，其余 45% 是硬度提高的效果。

2）碳含量对疲劳极限的影响　图 2.3-57 表示在各种加热温度和处理时间条件下，碳钢碳含量对疲劳极限的影响，对于高频感应加热淬火件，疲劳极限增大，但在 0.3% 以后，试样疲劳破断的强度则发生下降。对于扩散渗氮处理，发生裂纹的疲劳强度随含碳量而上升，但试样疲劳破断强度下降，两者逐渐趋近。



(a) 高频感应加热淬火



(b) 扩散渗氮处理

图 2.3-57　碳含量和疲劳极限的关系，缺口根部半径 = 0.25 mm

σ_{u1}—产生非扩展裂纹的疲劳极限；σ_{u2}—试样破断时的疲劳强度

3）回火温度对疲劳极限的影响　图2.3-58表示经过高频感应加热淬火的缺口试件的旋转弯曲疲劳极限与回火温度的关系。由图可知，随着回火温度上升，疲劳强度下降。由于硬化层表面组织和钢材化学成分的不同，这种倾向也不同。实际上破断疲劳强度主要与压缩残余应力的大小有关，回火总体上使得残余压应力减小。光滑试样的结果与此相近。

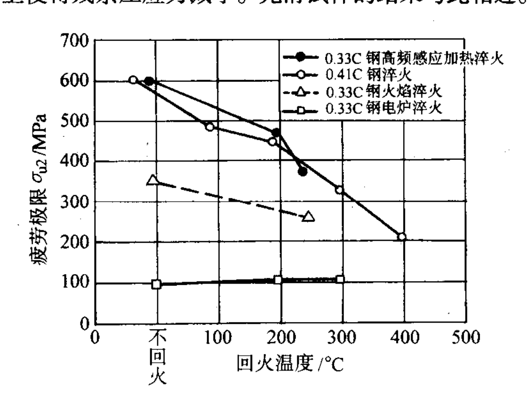


图2.3-58　缺口试件的旋转弯曲疲劳极限与回火温度的关系

4）加热时间的影响　这是表面处理的基本要素，但在实际的机械运用时，常依据经验确定温度。在高频感应加热淬火时，压缩残余应力的影响起着阻止上述早期裂纹向周围马氏体组织扩展的效果。因此，由于淬火不良而有残余的铁素体时，必须充分注意产生裂纹的应力是非常小的。在扩散渗氮处理时，即使是用5～30 min这样非常短的处理时间，疲劳极限也可得到很大改善。相反，若进行长时间处理，则材料的伸长率、断面收缩率和冲击值可能会非常低。因此，需要很好地考虑具体使用条件，选择适当的处理时间。

5）尺寸效应的影响　对机械零件进行表面热处理时，尺寸效应问题是很重要的。正火轴的尺寸效应是当轴的直径不大于 ϕ50 mm时，尺寸增大，其疲劳极限急剧下降，但当直径超过 ϕ50 mm时，疲劳极限的下降就比较缓慢了。高频感应加热淬火轴的尺寸效应比正火轴的尺寸效应大。但是，当直径达到 ϕ200 mm时，高频感应加热淬火轴的疲劳极限比淬火、回火轴的大。

图2.3-59表示经过扩散渗氮处理的光滑试件的尺寸效应对旋转弯曲、平面弯曲疲劳极限的影响曲线图。由图中可见，直径加大，疲劳极限下降。但是对直径在此范围内的构件，其疲劳极限与未经表面处理相比还是有显著提高。

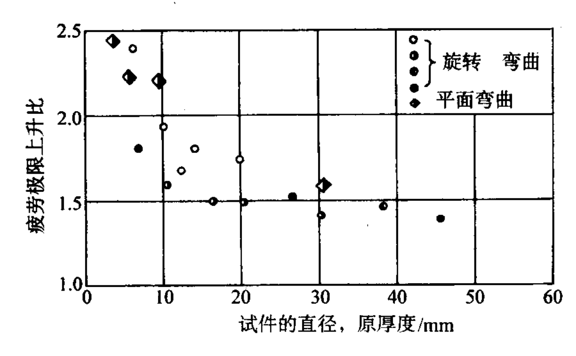


图2.3-59　扩散渗氮处理钢的尺寸效应（碳钢光滑件）

3.6　其他表面处理技术

各种先进的表面处理技术的涌现给疲劳失效的防治带来了许多新的手段，如激光表面技术、离子注入技术、喷涂工艺等。本节对相关处理技术与疲劳性能之间的关系作简要介绍。

（1）高能束表面处理技术

随着高能粒子束的发展，出现了激光表面处理和离子注入表面处理等新技术，并且已发展成抗疲劳断裂制造技术的一个重要组成部分。从20世纪70年代起，激光就被用于金属材料的表面处理。根据激光束的功率密度及与材料表层的作用时间，激光表面处理通常可分成激光相变硬化、表面重熔、表面合金化、表面涂覆、激光化学气相沉积、激光物理气相沉积、激光冲击和激光表面非晶化等。其中，已研究用于改善金属材料抗疲劳性能的方法是相变硬化、表面合金化和冲击处理。

1）激光相变硬化（LTH）　利用激光将材料表面加热到相变点以上，随着材料自身冷却，奥氏体转变成马氏体，从而使材料表面硬化。激光相变硬化提高金属材料抗疲劳性能的研究工作始于20世纪70年代末。1979年，Gnanamuthu等人进行了AISI1045钢的悬臂弯曲对比试验，结果表明未经激光相变硬化试件的寿命在 $1\times10^6\sim2.3\times10^6$ 次之间，而经激光处理后10根试件中有7根试件的寿命在 10^7 次以上。Singh等人在80年代初对AISI1045钢旋转弯曲光滑试件进行激光相变硬化抗疲劳试验，试验结果表明，用475 W激光束以2.07 mm/s速度扫描可获得100 μm厚的硬化层，疲劳寿命提高约30%，在512 MPa应力水平下，疲劳寿命提高约15倍。

多种材料经激光相变硬化处理后的疲劳强度显著提高。

对低碳合金钢32CDV13的激光相变硬化处理：应用激光相变硬化处理时，为了提高材料对激光的吸收能力，在试件表面喷涂乳化石墨，能使吸收率提高到80%。试验采用5 kW横流 CO_2 激光装置。在激光相变表面处理之后进行旋转弯曲测试，采用单端旋转悬臂测试机器。试验结果如图2.3-60所示，在 10^7 循环周次时，激光相变硬化处理试件的疲劳强度为730 MPa，比未处理试件（610 MPa）提高了19.7%。疲劳强度随着有效硬化深度的增加而提高（如图2.3-61）。

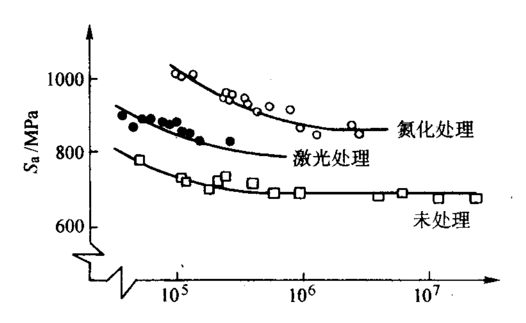


图2.3-60　未处理试件和激光相变硬化处理试件的 $S-N$ 曲线
（100 Hz，恒弯矩）

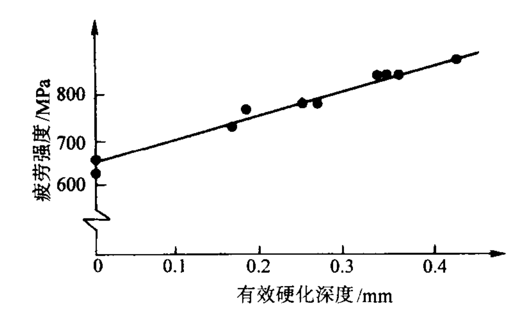


图2.3-61　疲劳强度与有效硬化深度的关系

疲劳强度的提高主要是因为激光相变硬化产生了较高的残余压应力和较高的硬度。激光相变处理后，试件表面形成的残余压应力与激光扫描速度有关，随着扫描速度的增大，残余应力数值增大。喷丸处理也能产生极大的表面残余压应力，但在循环加载的过程中应力会逐渐释放。而激光相变硬



化产生的残余应力场在整个循环加载过程中都不发生任何改变。

对于低碳合金钢 15MnVN，采用激光相变硬化前后的试样在万能疲劳试验机上进行三点弯曲疲劳试验，表明疲劳寿命有明显提高，平均增长 72%。

对航空用高强度结构合金钢 30CrMnSiA 与 30CrMnSiNi2A 用 2 kW CO_2 激光装置进行相变硬化处理，激光束采用宽带聚焦导光系统以获取能量均布的矩形光斑。在 95% 置信度下，激光相变处理的 30CrMnSiA 拉伸中值疲劳寿命是未处理试件的 1.19 ~ 2.63 倍；激光相变处理的 30CrMnSiNi2A 拉伸中值疲劳寿命是未处理试件的 1.25 ~ 3.18 倍。

值得一提的是，激光束处理还可应用于陶瓷热障涂层（$ZrO_2-8\%Y_2O_3$）热疲劳寿命的提高。试验采用圆柱状试件，首先在不锈钢 SUS304 基体上用等离子喷涂厚 0.15 mm 的黏接层 NiCrAlY，镀后再喷涂厚 0.35 mm 的陶瓷绝热涂层 $ZrO_2-8\%Y_2O_3$。用 CO_2 激光器（最大输出功率为 50 W）辐照涂层表面，圆柱状试件内部用水或空气进行冷却，从而在 ZrO_2 涂层内形成不同的温差。激光辐照的目的是在陶瓷绝热涂层中形成呈垂直分布的微裂纹，从而改善涂层的热疲劳性能。当涂层表面温度 $T_s=1\ 120℃$，试件内表面温度 $T_b=470℃$时，在涂层中形成垂直裂纹。热疲劳试验结果如图 2.3-62 所示，表面经激光处理后，绝热陶瓷涂层 ZrO_2 的抗热疲劳性能得到极大的改善，平均寿命提高约 50 倍。

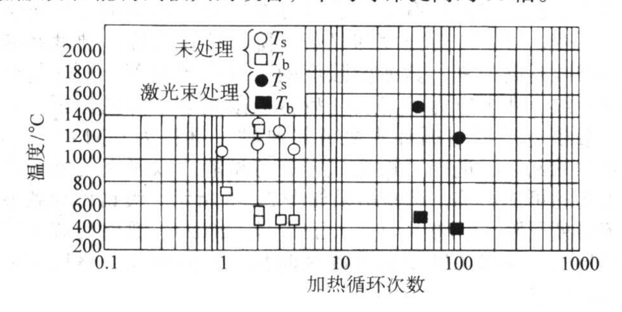
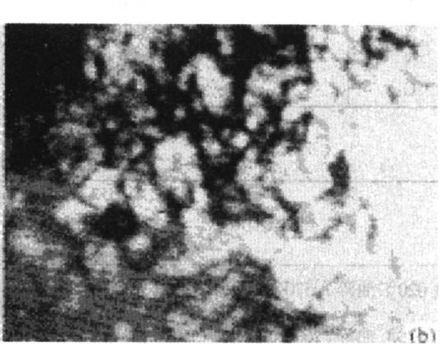


图 2.3-62 绝热陶瓷涂层的热疲劳寿命

2）激光冲击处理（LSP） 采用高功率短脉冲激光束与物质相互作用，产生强冲击波或应力波，并利用冲击波或应力波来改善材料力学性能的新技术。早在 20 世纪 60 年代，一些研究人员就发现脉冲激光可以在固体中产生应力波，当时人们关心的是激光产生压力脉冲的现象，而没有将激光产生的应力波用于材料的改性研究。直至1972年，Fairand等人首次用高功率脉冲激光诱导的应力波来改善 7075 铝合金的力学性能。在低应力水平下试件的疲劳寿命提高了 2 ~ 3 倍，但在高应力水平下则无改进。1979 年，Bates 也开展了激光冲击提高航空铝合金疲劳寿命的研究，7475-T6 铝合金经激光冲击后其拉伸疲劳寿命提高了1.91倍。进入 90 年代，激光冲击研究日趋活跃，并取得了一些重要成果。Peyre等人用激光冲击改善铸铝ASTG03和AS12UNG的抗弯曲疲劳寿命，结果表明弯曲疲劳寿命提高了 20% ~ 40%。1992 年，Vaccari 报道称，早期的脉冲激光系统十分庞大，整个光路系统长达45.72 m，重复频率低，约 8 min 才能冲击一次。如今的激光冲击设备的外形尺寸已减小至1.2 m × 1.8 m（长 × 宽），脉冲重复频率提高至 1 Hz，脉冲能量在 100 J 左右，最高可达 400 J。在提高金属材料疲劳寿命方面，激光冲击已能取代喷丸处理。激光冲击能有效地强化碳钢、合金钢、不锈钢、可锻铸铁、球墨铸铁、铝合金以及镍基高温合金等。我国在激光冲击处理方面近年来也有长足的发展，研究涉及激光冲击处理对金属性能的影响及工程应用，激光冲击强化的微观机理，激光冲击处理的强化效果的无损检测等。已研制出专用激光设备，可对不同材料进行处理，效果明显，同时促进了机理研究。选用2024-T62 铝合金（厚度 2.5 mm）加工成“哑铃形”的双联试件，其中一段进行双面激光处理，另一段不作处理，疲劳试验结果表明，当置信度为 95% 时，激光冲击处理段的中值疲劳寿命是未处理段的中值疲劳寿命的 4.5 ~ 9.8 倍。图 2.3-63 表示该材料处理前后的位错密度，LSP 后位错密度显著提高，并出现缠结结构，若材料屈服强度为 σ，位错密度为 ρ，因 $\sigma\propto\rho^{1/2}$，ρ 的提高使材料的屈服强度提高，这也是导致疲劳寿命延长的重要原因。



(a) 未处理件



(b) 激光冲击处理件

图 2.3-63 用激光冲击处理和未处理材料（2024T62）**的位错结构**

3）激光表面合金化（LSA） 把成分不同于母材的添加料加到母材上，然后进行激光照射，从而在母材表面形成由母材和添加材料混合而成的成分、性能及组织均不同于母材的合金层。激光表面合金化能够在廉价金属材料的表层得到任意成分的合金及相应的微观组织，从而获得良好的物理性能、化学性能及综合力学性能，具有独特的局部表面处理能力和变形小、速度快的特点。在改善与提高材料表面耐磨性、耐蚀性和耐热性方面的合金化研究已比较广泛和深入，但是用激光表面合金化改善材料抗疲劳性能的研究尚有大量工作需要开展。

如等离子体涂层被广泛地用于减小磨蚀，尤其是用于提高材料的抗高温氧化性能，然而，由于涂层的多孔性，降低了涂层的热疲劳强度，减小了涂层的抗磨蚀能力。因此，将等离子体喷涂与激光表面处理组合成一个新的复合工艺将使材料兼备抗氧化、耐疲劳的优点。1990 年，Saif 等人针对中碳钢（AISI1038，0.38C%）基体上的镍基等离子体涂层进行 LSA 处理，获得富镍的合金层，从而改善涂层的热疲劳寿命。在 650℃至 20℃温度间进行了 2 个月的热循环试验，中碳钢经过 2 个月就在表面形成氧化膜，大裂纹从试件表面扩展到基体，由于存在这种大裂纹，很容易出现剥落现象。与



此相反，涂层经激光处理后，虽然基体受到严重的破坏，但激光处理涂层不仅丝毫没有受到损伤，而且没有产生裂纹，仅产生少量的氧化膜。

Ding等人研究了0.21C-1.46Cr-3.52Ni-0.80W钢激光表面合金化钴后的疲劳寿命，表明可在钢的表面产生含钴（质量分数）3.10%～5.63%的合金层，热疲劳寿命与未处理的钢相比提高了160%。新近研究工作采用纳米TiC粉体对H13钢铸模进行激光表面合金化处理，延寿效果明显，表明纳米激光表面合金化有很好的前景。

4）离子注入表面处理（ion implantation） 离子注入是在低能核物理、加速器技术和材料等学科的基础上发展起来的边缘科学。它包括对材料化学、物理和力学方面性能的改变，同时又可避免尺寸和表面质量下降，对提高零件使用寿命及发挥材料潜力起着重要的作用。用离子注入提高材料疲劳寿命的研究始于20世纪70年代后期。1976年，英国Harwell实验室首先对离子注入的金属材料进行了疲劳试验，结果表明N^+注入不锈钢和Ti^+注入马氏体时效钢的疲劳寿命比未处理材料长8～10倍。Hu（1978）等人将能量为150keV的N^+注入AISI1018钢中（0.18%C），注入剂量为2×10^{17}离子/cm²，试件经过数月的室温自然时效处理或100℃×6 h的人工时效处理后，其疲劳寿命有明显提高。1982年，Vardiman和Kant对航空钛合金（Ti－6Al－4V）注入N和C后的疲劳性能进行的研究表明离子注入后微观组织中含有TiC和TiN的细小颗粒，旋转弯曲疲劳试验表明，疲劳极限提高20%，高应力水平下疲劳寿命提高4～5倍。对于医用材料离子注入的研究也开展得较早，离子注入改性对于提高316LVM和EN58J不锈钢抗腐蚀和疲劳的特性均有很好的帮助。Rao等人对离子注入Fe-13Cr-15Ni合金疲劳性能进行了研究，发现对于多晶合金，当采用多种离子进行注入，由于晶界开裂有时反而导致了疲劳寿命的降低。对于不同的材料离子注入提高疲劳强度的效果见表2.3-7。

表2.3-7 离子注入提高疲劳强度的效果

材料	注入离子	条件	提高疲劳寿命倍数
不锈钢	N	退火	8～10
Ti	N		8～10
碳化钢	N		50～100
Ti-6Al-4V	C		10

近年来的研究还涉及了高温合金GH4169疲劳与蠕变的交互作用（王春生等，2001），在离子注入过程中，粒子束的轰击将在材料中形成位错网，引起材料表面硬化，阻碍位错运动，达到表层强化效果。同时由于在150℃～400℃靶温下注入时有利于TiC相在晶内和晶界处的形成，从而提高了材料抗蠕变－疲劳的强度。新的浸渍离子注入法（PI³）也被用于Fe基不锈钢的改性。低周疲劳试验表明在高应变幅下Fe-19Cr-4Ni-2Al的疲劳寿命有显著改善，同时对蠕变性能也有一定改良，但由于蠕变失效常源于内部，表面的改性效果一般不大。目前许多国家都开展了此项技术的研究工作，一些研究进展可参阅文献（王岷，1979；Lavrentiev等，1998）。

（2）涂层对疲劳寿命的影响

涂层的制备有许多工艺，这里主要介绍广泛使用的电镀和热喷涂工艺对疲劳寿命的影响。

1）电镀 电镀可以美化金属零件外观，提高其防腐蚀性能，此外，还可用来增加表面硬度，提高耐磨性，补偿尺寸的微量不足。经过电镀处理的零件作为承受交变载荷的强度构件使用时，电镀金属的种类、处理方法对其疲劳强度的影响很大。

镀铬：因为铬镀层非常硬，而且其化学性能也稳定，所以，可用来使机械零件耐磨、防腐蚀。镀层厚度一般为0.01～0.5 mm左右，但是作为装饰用时其厚度可在0.005 mm以下。镀层中往往有微细裂纹存在。尽管镀铬钢的静态强度不变，可是疲劳强度却显著下降。抗拉强度、硬度和疲劳极限越高的钢，其疲劳强度的下降也越显著。上述的微细裂纹、残余应力等是引起疲劳极限显著下降的原因。针对某核电厂的主循环水泵镀铬泵轴（材料为0Cr13Ni4Mo）发生的断裂，进行了镀铬试样疲劳试验，以研究硬铬处理工艺的可能影响，试验结果如表2.3-8所示。镀铬可导致疲劳强度下降37.5%～41%（王毓麟，2002），镀铬后疲劳断口形态，从单源区变成多源区断裂，疲劳裂纹由铬层中的裂纹引发。

一般地，镀铬零件在200～300℃的低温下烘烤退火，可以防止氢脆。对镀铬后0Cr13Ni4Mo钢200℃去氢处理表明，烘烤退火未使疲劳强度上升，反而导致疲劳强度下降，这是因为烘烤处理使残余应力发生了变化。可见利用镀硬铬以提高轴的硬度又不使疲劳强度降低是很难实现的。

表2.3-8 镀铬前后0Cr13Ni4Mo钢疲劳性能对比

组别	热处理状态	断裂强度 σ_b/MPa	表面状态	疲劳极限 σ_{-1}/MPa
Ⅰ	1 020℃油淬，570℃回火，530℃去应力	1 020	机械磨光	510
Ⅱ	1 020℃油淬，600℃回火，550℃去应力	865	机械磨光	480
Ⅲ	1 020℃油淬，600℃回火，550℃去应力	865	机械磨光、渡硬铬	330
Ⅳ	1 020℃油淬，600℃回火，550℃去应力	865	机械磨光、渡硬铬	300

镀镍：镍镀层硬度大体相当于低碳钢的硬度（150HV～400HV），抗拉强度为250～500 MPa，伸长率为10%～30%，可作为防腐层使用，并且因为镀镍后仍能进行机械加工，所以也可用于填补尺寸的微量不足。通常随着镀层厚度的增加，疲劳极限下降。

已有的研究发现在金属封装制造的各工艺步骤中镀镍是影响外引线抗弯曲疲劳的主要工艺环节之一。因此要提高外引线抗弯曲疲劳的能力关键是要改善镀镍层的性能。为了比较各种类型的镀镍层对外引线抗弯曲疲劳的影响，已进行过相关试验。分别在试样上电镀亮镍、暗镍和氨基磺酸镍，镍层的厚度在7.8 μm左右，并尝试了在H_2和真空中退火，退火温度为500℃，其中H_2中退火的时间分别是1、3、8、16和24 h，真空中退火的时间分别是8、16、24和48 h。不同类型的镀镍层对引线抗弯曲疲劳能力的影响如图2.3-64所示，可以看出采用不同的电镀镍的方法对外引线的抗弯曲疲劳能力影响很大。直流电镀时，氨基磺酸镍要比暗镍和亮镍好。对氨基磺酸镍镀镍，直流电镀外引线的抗弯曲疲劳能力最差，单脉冲和双脉冲电镀要比直流电镀好，多波形电镀外引线的抗弯曲疲劳能力最好，这与脉冲电镀的两个重要特征有关：一是脉冲电镀可以获得大峰值电流密度或高的过电



位，二是在关断时间内可以发生吸附和脱附及沉积层的再结晶，从而改善了镀镍层的组织结构。

退火对外引线抗弯曲疲劳能力的影响示于图 2.3-65 中。可以看出用 H_2 作保护气氛时，外引线的抗弯曲疲劳能力比真空退火还稍微好一些，这可能与真空退火的真空度有关，系统中即使只含有微量的 O_2，在 500℃长时间退火后，也能发现在金属封装表面生成一层薄薄的氧化膜，退火后金属封装与退火前颜色稍有变化，而氧化膜对金属封装外引线抗弯曲疲劳能力有不利的影响。从图 2.3-65 可以看出，无论在 H_2 中还是在真空中，退火都能使外引线的抗弯曲疲劳能力得到明显改善，较长时间退火可以使弯曲次数接近于电镀前的水平，大约在退火 8 h 后外引线的抗弯曲疲劳能力基本上不再增大。

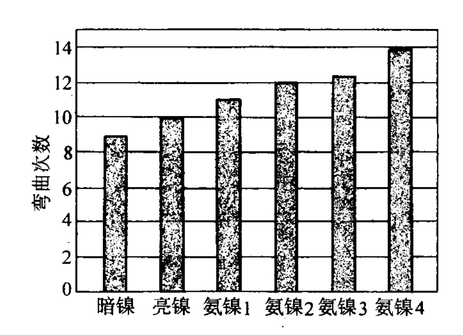


图 2.3-64　不同的电镀方法对引线抗疲劳能力的影响
（暗镍、亮镍和氨镍 1—直流电镀，氨镍 2—单脉冲电镀，氨镍 3—双脉冲电镀，氨镍 4—多波形电镀氨镍即氨基磺酸镍）

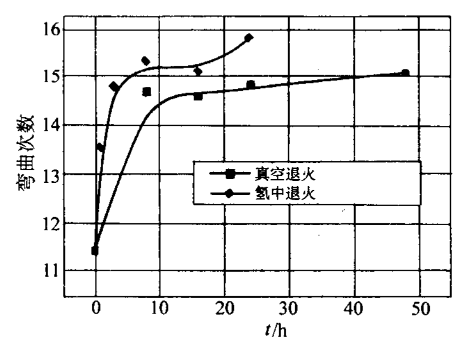


图 2.3-65　退火对外引线抗弯曲疲劳能力的影响

复合镀层：为了实现机械零件对使用性能的不同需求，可以应用各种先进的表面工艺制备不同的镀层，如各种纳米复合镀层、合金镀层。

在镀液里加入一种或数种不溶性固体颗粒，使固体颗粒与金属离子共沉积就得到复合镀层。复合镀层实际上是一种金属基复合材料。研究表明，在电镀、化学镀及电刷镀中加入固体颗粒能获得比普通复合镀层高的硬度、耐磨性和减摩性。但由于加入的固体颗粒多为微米级，镀层性能受到了一定的限制。纳米粒子具有不同于一般微观和宏观物质的特性，从而具有比普通材料高得多的强度与硬度，展现了广阔的应用前景。将纳米颗粒应用于复合镀层能有效提高镀层的性能。

文献（蒋斌等，2002）利用电刷镀技术在 55Mn 钢基体材料上制得了镍包覆 n-Al_2O_3 粒子的复合镀层。研究了镀层硬度与镀液中粒子含量的关系，并测试了纳米复合镀层的接触疲劳性能。结果表明，镀层的硬度随镀液中粒子含量的增加而增加，到 30 g/L 时达到最大，随后降低。镀层的接触疲劳寿命较高，能达到 10^6 次，但总体上仍然小于基体金属的接触疲劳寿命，如图 2.3-66 所示。虽然硬度是影响接触疲劳寿命长短的重要因素，但由于电刷镀层固有的特点，刷镀层中含有一些微孔、氧化层和微裂纹等缺陷，在加入 n-Al_2O_3 粒子后，镀层硬度虽比快速镍层高，但其内部同样存在一些缺陷，在交变应力的作用下，这些缺陷很容易成为疲劳裂纹源。

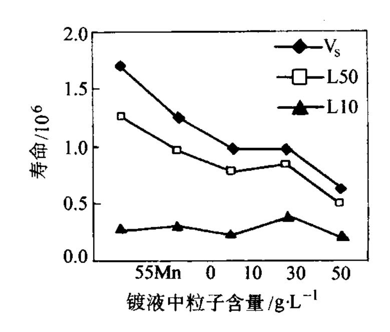


图 2.3-66　镀液中 Ni + n-Al_2O_3 粒子的含量与镀层接触疲劳寿命的关系
Vs—母体的特征寿命；L50—中值寿命（失效概率为 50%）；L10—额定寿命（失效概率为 10%）

在零件表面涂镀合金层可以有效地提高材料的抗接触疲劳能力。如齿轮常常因接触疲劳而破坏（疲劳点蚀），已有的研究工作表明在一些齿轮用钢表面涂镀Ni-P-Co、NiW 合金层可以提高其接触疲劳强度。在 45 钢制辊子试件表面分别涂镀 Ni-P 和 Ni-Co 合金层，镀层厚度为 8 ~ 10 μm，然后与未涂镀的 45 钢试件和 40Cr 钢调质试件一起进行接触疲劳强度对比试验，所得结果示于图 2.3-67 中。

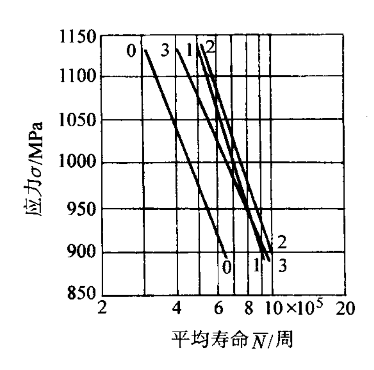


图 2.3-67　有无合金涂镀层的 $\sigma-N$ 曲线
0—无镀层 45 钢试件；1—刷镀 Ni-P 合金层 45 钢试件；2—刷镀 Ni-Co 合金层的 45 钢试件；3—无镀层 40Cr 调质钢试件

取循环数为 6×10^5，则表面刷镀 Ni-P 合金层钢试件与无镀层 45 钢试件的极限应力之比为 1.152，即接触疲劳强度提高了 15.2%；而刷镀 Ni-Co 合金层钢试件与无镀层 45 钢试件的极限应力之比为 1.169，与无镀层 40Cr 钢调质试件比也有所提高。

在 Cu-Cr-P 合金铸铁辊子试件表面分别涂镀 Cu 金属层、NiW 合金层，其接触疲劳强度也得到显著提高。涂镀 Cu 金属者可提高接触疲劳寿命 1.11 ~ 1.69 倍，涂镀 NiW 合金层者可提高 1.57 ~ 2.01 倍。

2）热喷涂　热喷涂技术在喷涂工艺、喷涂材料、涂层质量监控等方面已得到很大发展，喷涂层应用领域也进一步扩大。特别是热障涂层在航空航天等高技术领域的应用标注着这一技术日趋成熟。但是涂层的长时服役性能的预测，如疲劳与蠕变等性能则还缺乏必要数据，这是科学家和工程师们十分关注的问题。鉴于燃气透平及航空发动机涂层的重要性，此处简要介绍一种用于 Ni 基单晶超合金的“损伤自愈



涂层”及其疲劳试验研究结果。

Ni基单晶超合金（CMSX－4）在修复性再热处理过程中，材料将受到局部塑性应变损伤，由此导致蜂窝状的γ/γ'组织的产生，使得疲劳强度严重下降。为了改善这种状况，新近的研究使用包含晶界强化元素的Ni基X合金（相当于Haynes C22），并采用低压等离子喷涂将该合金喷涂在含蜂窝状的γ/γ'组织的CMSX-4试样上。试样均经再热处理，条件为1 080℃×20 h＋1 080℃×4 h＋870℃×4 h（记为Cond.－A）。该Ni基X合金的成分见表2.3-9，CoNiCrAlY涂层（MCrAlY）的成分也列入表中以便比较，用高温疲劳试验对两种涂层的效果进行了比较。

表2.3-9　涂层粉体的化学成分（质量分数）　%

涂层粉体	B	C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti	Hf	Ni	Y
CoNiCrAlY	—	0.01	20.68	bal.	—	—	—	7.88	—	—	31.5	0.5
X	3.0	—	8.5	10.0	0.75	4.0	3.0	2.5	1.0	1.4	bal.	—

疲劳试验温度为950℃，载荷比为－1，频率为10 Hz。图2.3-68为有涂层和没有涂层试样的疲劳寿命的比较，Cell/X/Cond.－A（蜂窝组织/X涂层/Cond.－A热处理）比单纯的CMSX－4试样（无蜂窝组织）的寿命还要更高些，同时可以看出X涂层较CoNiCrAlY涂层更为优越。

裂纹密度可以表达局部强度（如蜂窝区）。从图2.3-69中可以看出Cell/X/Cond.A试样的裂纹密度低于Cell/Bare/Cond.A（蜂窝组织/基体/Cond.－A热处理）和Cell/CoNiCrAlY/Cond.A（蜂窝组织/CoNiCrAlY涂层/Cond.－A热处理）试样。在不同的应力水平下都可以看到这种现象，这表明X涂层具有抑制蜂窝结构损伤的作用。

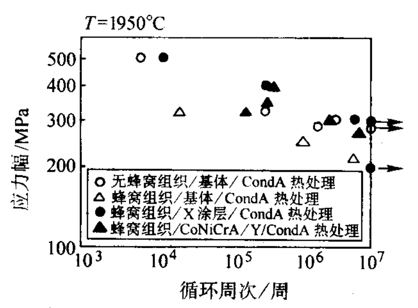


图2.3-68　有涂层和没有涂层试样的疲劳寿命的比较

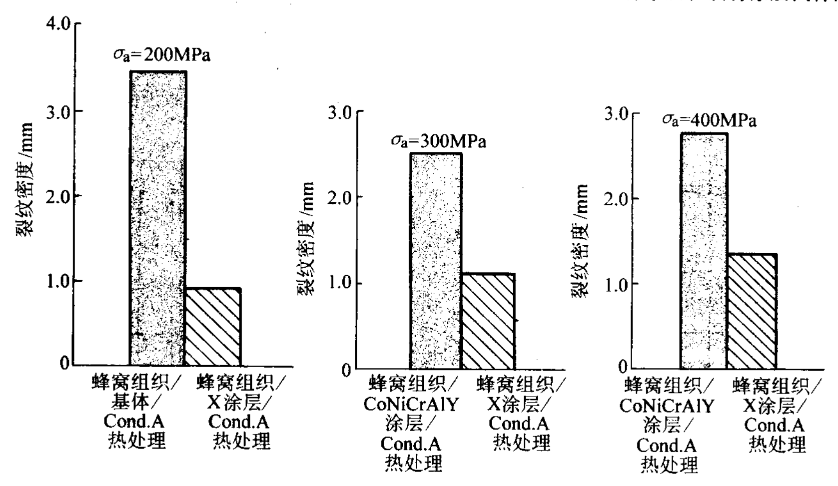


图2.3-69　X涂层和CoNiCrAlY涂层试样与无涂层试样（含蜂窝组织）裂纹密度的比较

编写：涂善东（华东理工大学）
周帼彦（华东理工大学）
栾伟玲（华东理工大学）

第4章　机械零件的失效分析

在工程技术上经常会遇到一些机械零件失效事故，及机械零件在使用过程中因断裂、变形、磨损、腐蚀等形式的损坏而不能正确行使其功能。凡产品丧失规定功能的现象，称为失效。一般说来，发生下列三种情况之一时，机械零件或装置被定义为失效，第一，完全不能继续服役，如断裂或扭曲；第二，虽然还能运行，但已部分失去它原有的功能，如车床主轴因磨损而产生跳动，达不到原有的精度；高真空密封面上因出现划痕而导致微漏，达不到原有的真空度；第三，虽然能运行，发挥原有功能，但因受损伤而不能安全可靠地继续服役。

机械设备发生失效事故往往造成不同程度的经济损失，而且可能危及人身安全。根据美国1982年的统计，因为零件断裂、腐蚀、磨损失效，造成每年3 400亿美元的损失，其中断裂失效的损失为1 190亿美元。联邦德国在20世纪80年代后期的统计，由于上述三项失效每年造成的国民经济损失约700亿马克。

失效分析对于改进设计、制造乃至组织管理均有重要作用。以美国“挑战者”号航天飞机失事为例，1986年1月28日升空后仅73 s就发生爆炸，7名宇航员全部遇难。航天飞机爆炸后，在国会的压力下，美国成立了总统调查委员会，由原国务卿威廉·罗杰斯（William Rogers）当主席，成立独立的分析专家委员会。总统调查委员会经过4个多月的调查，向国会提交了256页的分析报告。得出的结果确认“挑战者”号爆炸是由于右侧固体火箭助推器连接处的O形密封圈因设计上的缺陷和气温过低导致失效而引起的。由于橡胶制成的O形密封圈在低温状态下弹性降低，助推器之间连接的接点部位O形密封圈密封失效导致气体泄漏起火，并引燃抗压材料，从而发生灾难性的事件（哈里，2000）。此后，宇航局进行了全面改组，设置了独立的“安全、可靠性和质量办公室”，对飞行器、发动机、轨道器等作了600多项改进。历时2年8个多月后，航天飞机才重新恢复飞行。

由此可见，失效分析工作十分重要。失效分析就是从机械零件的服役条件出发，从外部现象和内在因素分析发生各样破坏的特征，揭示破坏的原因，研究和采取补救措施和预防措施，防止事故的再发生，进一步提高产品的质量，延长机械零件的使用寿命。

1　失效分析的方法

1.1　失效分析的基本方法与程序

任一机械零件是否失效，是作用于其上的载荷（外因）同零部件自身的承载能力（内因）相互作用、相互较量的结果，这里“载荷”是广义的，包括了力、环境介质、温度、辐照在内。零部件的承载能力决定于其材质（成分、组织、结构……）、几何（形状、尺寸、与外载取向的几何关系）以及在加工制造中所产生的各种缺陷（几何不连续性及成分、组织、结构缺陷）。

因此，对一个机械零件进行失效分析，就要从机器性能指标的选择、设计、材料、冷热加工制造工艺、装配及使用维护等诸方面进行认真的调查和细致的科学实验，从而进行深入的分析研究。

进行失效分析的步骤与顺序取决于失效情况，失效分析的基本程序包括下列几步。

（1）失效调查

任何与失效有关的资料，诸如机械产品的设计（包括材料与性能）、服役条件、工作经历亦应作相应的了解，这涉及零件所用材料的情况、零件冷热加工和热处理以及实际工艺操作；零件设计要求的力学性能、硬度、金相组织等技术指标；零件服役情况下的受力状况、工作温度、介质条件；零件运行工况和使用操作维护情况；还要关注与零件关联的其他零件的使用状况。

（2）外观检查

对失效零件要作仔细的外观检查，结合了解到关于零件的失效过程的资料，一般有可能作出初步的判断，拟订针对性的分析方案，选定必要的试验项目和试验内容。外观检查时应注意：

1）观察整个零件的变形情况、表面情况。看损坏的零件有否拉伸、弯曲、剪切以及断裂裂纹扩展方向等，以初步判断零件工作过程中的受力方向、应力状态。

2）观察零件表面冷热加工质量。例如有无机加工刀痕、刮伤、划痕等加工缺陷和零件表面有无过烧折叠、焊接裂纹等热加工缺陷。

3）对断裂失效的零件，应观察断裂部位是否在键槽、圆孔、尖角、加工凸台和凹槽等应力集中处。

4）观察零件是否有腐蚀、磨损、接触疲劳麻坑等缺陷。

（3）化学成分分析

采用化学分析法、光谱分析等手段，检查零件用材成分是否符合设计与使用要求，必要时做微量有害元素分析或微区电子探针分析，以配合相分析工作。

（4）断口分析

为了确定断裂机理，应对断口表面进行宏观与微观的检查，从断口形态可以获得大量有关断裂问题的信息。

宏观断口分析通常采用肉眼或低倍放大镜、实体显微镜（体视显微镜），现在也可采用数码相机，从各个角度全面观察断口表面的纹理和特征，能有效地判断断裂表面整体概貌的情况。

微观断口分析通常采用扫描电镜直接观察微观断口的形貌，如解理断裂的“河流花样”，韧性断裂的“韧窝”，疲劳断裂的“辉纹”等。

（5）金相检验

进行取样并金相制备，采用光学显微镜以及扫描电镜，分析微观组织形貌，以观察材料质量，诸如非金属夹杂物、晶粒大小、微观组织析出相以及裂纹的分布等。必要时配合X射线衍射结构分析或其他金相分析手段。

（6）机器性能检验

与设计所对应的机器性能需明确，应采用相应的机器性能试验设备对零件进行各项力学性能指标试验。在力学性能试验中硬度值特别重要。硬度经常与许多其他的力学性能相关联（例如抗拉强度）。这是一个操作简单的试验，并且不会损害零件。

（7）设计分析

当零件在机器中是一重要的承载构件时，应进行应力分析。这会有助于确定该零件是否具有足够的尺寸与合适的形状，以及满足何种力学性能。在某些情况下，此分析可能会确定失效的原因。例如，如果可以确定一零件上的载荷并作出其力学性能的评估，这样就能确定该零件承载的安全状况。

(8) 失效模拟

在必要的情况下，往往取一个相同的（虚拟的）零件，使之承受实际的服役条件来模拟运行状况，验证失效模式。要做到这点可能会很费钱，不经常做。

(9) 综合分析

根据以上多方面的工作，获得大量的失效信息，通过综合分析，确定失效模式以及产生失效的原因和机理。为预防失效事故的再发生，失效分析的最终目的是针对判断的失效原因，提出各种改进措施，保证零件安全可靠地运行。

1.2 残骸分析法

破坏是失效的形式之一，在一切非单件破坏的事故中，要通过目视检验，以确定起始破坏件或最初破坏部位，并推断各破坏件破坏的先后顺序，这就是所谓的残骸分析。例如在飞机失事、压力容器爆炸、船舶失事、桥梁断裂等事故中，则常要收集残骸，并拼凑成整机或部件进行分析。因此，残骸分析法是重要的失效分析方法之一。

残骸分析必须注意的最重要的事项是在移动任何一块残骸之前，必须记录下每块残骸的位置。进行现场拍照、绘制草图、测量收集残骸的有关数据，并汇编成册。

在残骸分析中遇到的最普通的问题是确定断裂的顺序，以便判断最先开裂的起点，即裂源的位置。一般说来，在机械零件或构件上出现许多裂纹时，这些裂纹是先后产生的，即形成的残骸或残片时在时间上也是有先后的。根据这个规律，可在很多残片中确定最早开裂的裂纹即主裂纹或最初裂纹。要区别主裂纹以后生成的裂纹，即二次裂纹所构成的残片。因此，在断裂失效分析中必须进行主裂纹与二次裂纹的判别，即找出裂纹生成顺序的规律。

残骸拼凑法即主裂纹的判别方法一般有三种方法。

(1) “T” 形法

若将三块残片拼凑起来，其裂纹构成 “T” 形；或者是一个构件上产生二条裂纹，并构成 “T” 形，如图 2.4-1 所示。通常情况下，横贯裂纹 *A* 为首先开裂的。这时可认为 *A* 裂纹阻止了 *B* 裂纹的扩展；或者是说 *B* 裂纹的扩展受到 *A* 裂纹的阻止。那么，*A* 裂纹应为主裂纹或最初裂纹，*B* 裂纹是二次裂纹。主裂纹或最初裂纹扩展方向平行于 *A* 裂纹，裂纹源位置可能在 *O* 点处或 *O′* 点处。*B* 裂纹由于 *A* 裂纹存在而停止，可以判定 *A* 裂纹一定发生在 *B* 裂纹之前。这种裂纹生成顺序判别方法称为 “T” 形法，是残害分析法中的一个重要判别手段。

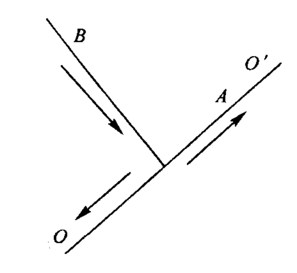


图 2.4-1 “T” 形法判别主裂纹示意图
A—主裂纹；*B*—二次裂纹

(2) 分叉法

机械零部件或构件在断裂时会形成若干碎块或残片，若把这些残片合拢拼凑起来，就会呈现若干分叉或分支裂纹的路径；或者一个零部件或构件在断裂过程中，往往出现一条裂纹后，还要产生若干的分叉或分支裂纹，如图 2.4-2 所示。一般情况下，裂纹分叉或分支的方向为裂纹扩展方向，其相反方向指向裂纹源的位置，也就是说分叉或分支裂纹为二次裂纹；汇合裂纹或主干裂纹为主裂纹或初始裂纹。图 2.4-2 中所示的 *A* 为主裂纹或初始裂纹，*B*、*C* 和 *D* 均为二次裂纹。用分叉或分支法在判别裂纹生成顺序是一目了然的，它亦是残骸分析中一个重要鉴别方法。

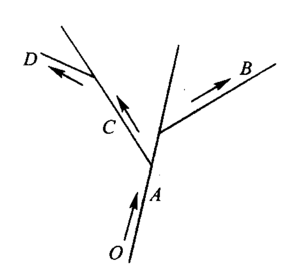


图 2.4-2 分叉法判别主裂纹示意图
A—主裂纹；*B*、*C*、*D*—二次裂纹；
O—裂纹源

(3) 变形法

机械零部件或构件均具有一定的几何形状，在断裂失效过程中发生变形并且断裂若干个残片。如图 2.4-3 所示的是一个圆环形的机构零件，在断裂过程中发生变形后形成三块残片。在判别主裂纹或初始裂纹时，要将残片合拢拼凑起来，检查其各个方向的变形量的大小，变形量大的部位所对应的裂纹为主裂纹或初始裂纹，其他部位所对应的均为二次裂纹。这种方法需细心地将零件残片吻合在一起，就可容易地判断断裂失效时的先后顺序。对于图 2.4-3 的圆形零件，从变形的情况了解到裂纹 *A* 必然发生在裂纹 *B* 和 *C* 之前，那么，裂纹 *A* 是主裂纹，裂纹 *B* 和 *C* 是二次裂纹。

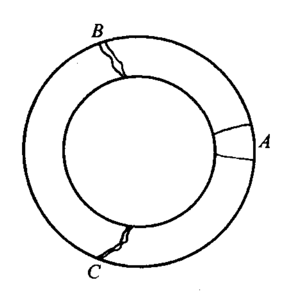


图 2.4-3 变形法判别主裂纹示意图
A—主裂纹；*B*、*C*—二次裂纹；
O—裂纹源

(4) 氧化法

氧化法又可称为腐蚀法，它主要是利用金属或合金材料在环境介质中发生氧化或腐蚀，随着时间增长而严重，即氧化膜或腐蚀层增厚。由于主裂纹（这里指表面裂纹）生成的时间比二次裂纹生成的时间长，所以主裂纹所形成的残片截面上的氧化或腐蚀程度严重些。因此，氧化或腐蚀比较严重的残片是主裂纹所形成的；氧化或腐蚀比较轻或未氧化或腐蚀的残片是二次裂纹所形成的。在一个残片上也可应用氧化法，断口上氧化或腐蚀严重的部分是先开裂的裂纹；氧化或腐蚀程度比较轻的部分是后开裂的裂纹。图 2.4-4 示意的是轴类残片断口，氧化或腐蚀程度比较严重的区域 *A* 为主裂纹；氧化或腐蚀程度比较轻或未氧化或腐蚀的区域 *B* 为二次裂纹。图中 *O* 点是裂纹源，位于区域 *A*。

零件的工作环境温度或事故中产生的燃烧、碰撞等都可以使断口氧化并呈现不同颜色。分析氧化色能为失效的环境因素分析及事故过程的判断提供依据。表 2.4-1 是钢铁材料氧化色与温度的关系。

对于实际的断裂失效，要根据各种具体的条件，如裂纹的扩展规律、残片散落的部位、残片的分布范围、断口形貌特征、断口氧化或腐蚀的程度、构件各部位的相对变形量大



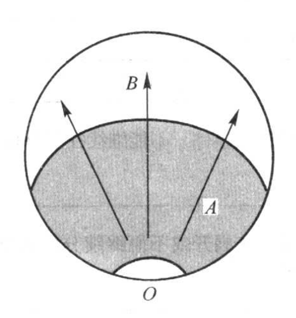


图 2.4-4 氧化法判别主裂纹示意图
A—主裂纹；B—二次裂纹；
O—裂纹源

表 2.4-1 氧化色与温度的关系（光亮表面）

钢　　种	温度/℃						
	浅黄色	黄色	浅红色	暗红色	浅蓝色	深蓝色	黑褐色
碳钢及合金钢	225	235	265	280	290	315	>400
不锈钢	290	340	390	450	530	600	>600

小等情况，进行综合分析才能准确无误地判别主裂纹与二次裂纹。一般情况下，脆性断裂失效常常应用“T”形法和分叉法（或分支法）来判别主裂纹；延性或韧性断裂失效经常使用变形法来判别主裂纹；疲劳断裂失效常常利用断口宏观或微观形貌特征来识别裂纹源和裂纹扩展方向。

1.3 特征-因素图分析法

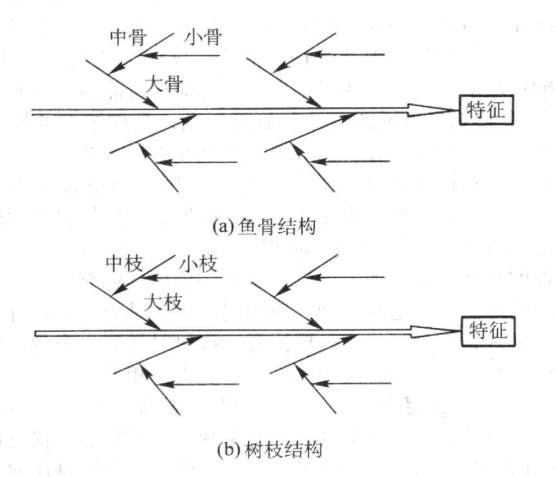
这一方法是日本石川发明的，故又称“石川图”或“鱼骨”分析法，因为它的图形很象鱼的脊椎骨和肋骨的组合。日本在质量管理和失效分析中广泛采用它。

所谓特征-因素图，就是将已表现出来的失效或异常现象（即表现出来的结果称作特征）和引起这些现象的那些因素用“鱼骨”结构把它们联系起来，通过分折从而找出造成这些现象的直接原因。这就是特征-因素图的功能。

现将这一分析方法的结构、图的绘制和应用分述如下。

（1）特征-因素图的结构

如图 2.4-5 所示，水平粗箭头称作脊骨，用来表示特征（失效观象），而表示“因素”（原因）的箭头，按从大到小的顺序，分别称作“大骨”、“中骨”、“小骨”依次排列在脊件的两边，用以表示失效原因的层次。当然，也可以把特征-因素图看成是树枝结构，也可以把它称作“树枝团”。各个树枝的位置和名称，如图 2.4-5 所示。



(a) 鱼骨结构

(b) 树枝结构

图 2.4-5 特征-因素结构图

（2）特征-因素图的绘制

首先是确定“特征”（即失效或异常现象）作为脊臀，用水平粗线画在纸上。再把认为是可能导致失效的原因从大的方面分成几类当作大骨，用斜线筋头分别画在图上脊骨的两边并与脊件相衔接。大骨的数目以 4～8 个为宜。太少会使概括的方面不全，画得太多不易抓住重点，也会使诱发因素升格成为失效原因的方面。然后针对每个大骨考虑可能成为引起失效的原因作为中骨，用箭头画在图上与大骨相衔接。再进一步针对每个中骨把认为能成为失效原因的各种因素作为小骨，用箭头在图上与中骨衔接。这样，特征-因素图就算绘成了。一般说来，有大、中、小这样三个层次的因素就够了。作为失效机理因素的探讨，也可以在小骨上再细分一个层次。对影响较大的重点原因，应标上记号，以示醒目。

为了确定各类原因，失效分析工作者必须深入现场进行详细地调查和研究，做到充分掌握设计、选材、加工制造、使用（包括操作、维护、环境）等各个方面的原始资料，有关人员的了解，以及分析的实验数据和结果。对这些数据、资料和结果进行充分研究，确定其中哪些因素分别属于大骨、中骨和小骨。将绘好的特征-因素图向有关工程技术人员和管理人员征求意见，以避免疏忽或遗漏某些可能的原因。

1.4 故障树分析法

故障树分析法（FTA，Fault Tree Analysis）是把系统可能发生或已发生的事故作为分析起点，将导致事故的原因事件按因果逻辑关系逐层列出，用树形图表示出来，构成一种逻辑模型。然后，对这种模型进行定性或定量分析，找出事件发生的各种可能途径及发生概率，找出避免事故发生的各种方案并优选出最佳安全对策。故障树分析法的特点是逻辑严密，表达直观，可进行定量分析，在安全、可靠性、失效系统工程中得到日益广泛的应用。

就一般问题来说，FTA 法有三个目的：

1）表明与事故的发生有关的所有可能的原因；

2）作为一种手段，利用图形（树）明确地把分析对象的过程或结果形象地表示出来；

3）可以方便地计算出系统故障（失效）的概率。

在故障树分析法中，把一个准备分析的设备称作一个系统，把组成该设备的零部件称作系统的组元。零件的工作状态用一些参数（例如：应力、温度、腐蚀程度、流量等）来描述，这些参数称作变量。每个零部件都可能处于完好或失效两种状态之一；不是完好就是失效。因此，设备也相应地处于两种状态中的一种，要么完好要么失效，二者必居其一。

故障树（FT）是一种逻辑图，是根据一定的逻辑方式把一些特殊符号连接起来的树形图。

在 FTA 中，通常出现的符号大体上可以分为三类。

1）事件符号　在 FT 中，事件又可分为顶端事件（即失效事件）、中间事件（即笼统说的原因或现象）和基本事件（即根本原因），以及不需展开事件和正常事件等。

2）逻辑门符号　简称逻辑符号。在逻辑符号中，常用的有“与”门（AND gate）符号、“或”门（OR gate）符号、禁门或制约门（inhibit gate）、非门（not gate）和修正门（modifier gate）。

3）转移符号　在故障树展开时，为了避免相同内容在多处出现影响 FTA 的直观性，可用三角形符号顶端划一直线与意欲展开的中间事件框号垂直，表示展开“转入”。该中间事件就在其他地方展开，也用三角形表示，但此时是用直线与其边相连，表示“转出”事件的展开。

它们的符号、名称及意义如表 2.4-2 所示。

表 2.4-2　故障树分析的逻辑和事件符号

种　类	符　　号	名　　称	定　　义
事件符号		基本事件	故障树中最基本的原因事件。不能继续往下分析，处于故障树的底端
		省略事件	由缺乏资料不能进一步展开或不愿继续分析而有意省略的事件，也处于事故树的底部
		结果事件	表示由许多其他事件相互作用而引起的事件。这些事件都可进一步往下分析，处在故障树的顶端或中间
		开关事件	正常工作条件下应该发生的事件，位于故障树底部
		条件事件	描述逻辑门起作用的具体限制的特殊事件，即当输入事件满足此条件时，输出事件才能发生
逻辑门符号	+	或门	在所有输入事件中，只要一个输入事件发生时，输出事件就发生
	·	与门	仅当所有输入事件发生时，输出事件才发生
	+ α	条件或门	任何一个输入事件发生同时满足条件 α，上面输出事件就会发生
	· α	条件与门	输入事件都发生还必须满足条件 α，输出事件才发生
	α	禁门	输入事件发生同时条件 α 也发生，输出事件才发生
转移符号		转入符号	由具有相同字母的转向符处转到这里来
		转出符号	表示“下面转到以字母或数字为代号所指的子树去”

一般的 FTA 过程大致可分为以下步骤，但可以根据实际需要和人力、物力的条件选取其中几个步骤进行。

1）调查和熟悉所分析的系统　该系统所发生的事故是同类系统已发生过的，还是不曾发生过的？并按失效分析程序中第一步逐项进行调查。同时熟悉该系统的整个情况，包括系统性能、运行情况、操作情况、环境情况以及各种重要参数等，必要时画出工艺流程图和设备的布置图。调查和熟悉这两项工作是进行失效分析和绘制故障树的基础和依据。只有熟悉分析对象，才能作出切合实际的分析。调查过程也是熟悉分析系统的过程。

2）选定故障树的顶端事件及其有关的所有原因　建立故障树时，首先要选定一个顶端事件。如果选定多个顶端事件，则工作量太庞大，对解决问题也未必有此必要；若顶端事件定义得不明确，会使事件的内容不清晰，让人无法确切了解，故应当明确表达。

原因事件包括：从规划、设计、制造到装配的不当，造成机械设备零件的缺乏和故障；原材料、半成品、工具、能源供应等的缺陷，生产管理、指挥、操作上的过失与错误；影响顶端事件发生的环境不良等，都应尽可能地全面收集。

3）绘制故障树图　绘制故障树图，是按演绎原则从顶端事件起进行溯源分析，一级一级地往下分析各自的直接原因事件。根据彼此间的逻辑关系，用逻辑门连接上下层事件，直至所要求的分析深度，最后就形成一棵倒置的逻辑树形图。然后，根据逻辑门的逻辑关系，上一层事件是下一层事件的必然结果，下一层事件是上一层事件的充分条件，逐层检查树图作得是否合理，逻辑门使用得是否正确，直接的原因事件是否全部找齐。要注意，编树时任何一个逻辑门都有输入与输出事件，门与门之间不能直接相连。

4）故障树定性分析　定性分析是故障树分析的核心内容，其目的是分析该类事故的发生规律及其特点，找出控制事故的可行方案，并从故障树结构上分析各基本事件的重要程度，以便按轻重缓急分别采取改善对策。



故障树定性分析包括：利用布尔代数简化故障树；求取故障树的最小割集或最小路集；基本事件的结构重要度分析；定性分析的结论。

5）故障树定量分析　定量分析就是确定各基本事件的故障率或失误率，并计算其发生概率。在此基础上，计算出顶端事件的发生概率，并从数量上说明每个基本事件对顶端事件的影响程度。

6）安全、可靠性评价　根据损失率（事故损失的严重程度与事故发生频率的乘积）的大小评价该类事故的危险性。如果损失率超过允许的安全、可靠性指标，则必须予以调整。从定性和定量分析的结果中找出能够降低顶端事件发生概率的最佳方案，使事故发生频率（或概率）降至可接受的预定值以下。

1.5　失效模拟和加速失效模拟试验

失效模拟（故障再现）是事故检查中经常采用的一种分析和验证方法，故障再现可以验证现场调查和残骸分析中所得出的事故直接原因，可以在残骸不全、证据不充分的情况下，提供事故的可能原因；可以解决残骸分析中的某些疑点，排除某些现象；还可以显示失效（故障）的发展过程、残骸的破坏顺序等。因此，为了查清失效的直接原因，在整个失效分析中，往往需要进行多次失效模拟工作，对主要的失效模式和主要的控制或影响参量在实验室或现场进行模拟试验，并对模拟失效的断口与实际肇事件断口进行对比分析，对其失效模式进行判断。

失效模拟的方法有模拟试验和调查同类机械设备或系统两个方面。

模拟试验是根据现场调查和残骸分析的情况，在机械设备发生失效的实际工况条件下，使其再次发生同样的失效模式，然后根据试验的结果分析其失效原因。

由于设计、制造、使用、维护、修理等方面的问题而造成的失效，都有一定的规律，某些同型号、同批次的机械设备（如飞机等），在基本相同的条件下使用，可能发生同类的失效模式，因此，用调查一定数量的同类机械设备的办法也可以间接地达到失效模拟（故障再现）的目的。

失效模拟（故障再现）有时对失效原因的判断起着十分重要的作用，例如1954年1月一架“慧星Ⅰ”喷气旅客机起飞后20～30 min爬高到10 000 m，突然失去联系。飞机在空中爆炸、起火、坠入海中，旅客、乘务员全部遇难。事故发生后全部“慧星”飞机停飞。但是由于残骸还未全部捞起来，事故的原因并未找到，只是对飞机上五十多处有怀疑的地方进行了改装。同年四月刚恢复飞行不久，又一架“慧星Ⅰ”在同样的情况下，发生了同样的事故。检查员分析两次事故可能是同一原因，因为两次都是在起飞20～30 min后正好爬高到航线上的最大高度时在空中爆炸的。第一次事故后飞机上已经进行改装了的弱点可以排除在事故原因之外，于是，剩下一个最大的可能原因，即增压座舱发生疲劳破坏。考虑到这两架飞机的使用寿命都不长，是不是可能发生疲劳破坏还不能肯定，于是，采取失效模拟办法来证实事故发生的原因。用一个大型水柜把整个机身都放在里面，只有两个机翼伸在外面，机翼上加重复负荷，使机翼产生上下方向的弹性变形，从而带动机身产生向内和向外的弹性变形。试验一直进行到机身上一块面积达19 m² 的构件被压破为止，这种破裂如在空中发生必然导致飞机的解体，观察发现疲劳裂纹是从窗户型材的角部开始发展的。试验中发生疲劳破坏时所加负载的次数大致相当于发生事故的飞机的使用时间。与此同时，第一架飞机的残骸分析还在继续进行。从一块尾翼外蒙皮上发现印有报纸上的文字和一个硬币的印迹。这也证明座舱爆炸的设想是正确的，因为只有座舱首先在空中爆炸，客舱里的东西才有可能被气流吸出来，撞在尾翼上。以后，在座舱顶部安装无线电罗盘的窗户型材上发现了与试验相类似的疲劳裂纹。从此所有喷气旅客机都在设计上采取了防止增压座舱发生疲劳破坏的措施，1958年以后，再没有发生喷气客机的此类事故。

为了节省失效模拟的时间，有时可以进行加速失效模拟试验。加速失效模拟试验与加速寿命试验不同，前者的目的是为了验证失效的过程、影响因素和机理，而后者的目的则是为了解决可靠性试验中的时间和数量的障碍问题。因此，对加速失效模拟试验，必须在失效机理不变的情况下，试验才有价值；而对加速寿命试验，只要保证退化或失效分布模型具有同一性或规律性即可。例如，对于蠕变断裂加速失效模拟试验，只能在同一机制区域内进行，而对蠕变断裂的加速寿命试验，由于实验室试验的时间不可能和实际服役寿命一样长，如果以实际服役寿命为试验时间，也显然失去了科学研究的意义，因此实际中多以较短时间加速试验为基础进行寿命外推。较短时间加速试验通常可采用提高温度的办法亦可用提高应力的办法，对于不同材料和损伤状态，应选择不同的试验方法。有几点结论对选择试验方法是有帮助的。

1）对于奥氏体不锈钢，无论是变应力或是变温度加速蠕变断裂试验，均服从寿命分数律（Life fraction rule）。

2）对于铁素体钢，温度加速试验的结果符合寿命分数律，而应力加速试验则不尽然。采用等应力变温度的蠕变断裂试验通常能得到更可靠的蠕变寿命预测结果。

3）如果蠕变寿命分数已达到0.6，对于铁素体钢，用应力加速试验的方法亦可获得合理的寿命预测。因此，对长时间服役后的材料在采用温度加速试验时，亦可略为增加应力，这样可进一步缩短试验时间。

4）对于以蠕变孔洞和脆化为主导损伤机制的材料，等应力试验外推的寿命较保守，而对韧性较好、非孔洞主导的材料则反之。因此，对这两种极端情况应谨慎待之。

5）由于试验时高温氧化的作用，在空气环境下进行等应力试验时，寿命随试样尺寸的减小而减小。因此，对较小的试样应作氧化修正。对低合金钢，最大试验温度应在其回火温度的50℃以下。

6）一般地，对于低合金钢（电站工况），在做等应力加速试验时，试验时间不宜小于150 h，建议大于500 h，而外插应基于4～5个温度水平的数据。数据外插应严格控制不超过两个数量级，如1 000 h的试验至多外推至100 000 h。

2　失效分析的常用方法与技术

在失效分析过程中，合理组织和正确选用各种实验检测技术是十分重要的，通过实验检测能够提供有关失效的数据，成为判断失效原因的基本依据。在本节中，首先介绍失效分析中常用的实验检测技术的种类和它的选用原则，然后从各类分析技术的特点、优缺点、应用范围等方面介绍了失效形态的观察和分析、成分分析、结构和应力分析、无损检测、环境分析及其同类技术的比较。重点放在同一类分析方法的特点、优缺点、应用范围和选用时的注意事项等方面，其目的在于合理地组织和正确地选用各种实验检测技术和方法，而不放在每种分析技术的基本原理、分析仪器设备的具体构造和操作上。

2.1　常用实验检测技术的种类和选用原则

失效分析实验检测技术和方法涉及面很广，种类繁多。涉及到物理、化学、力学、电子学等各种学科和技术领域中的一些专门测试技术。常用的实验检测技术有以下几类：

1）失效形态的观察和分析技术；

2）化学成分分析技术（包括常规的化学成分分析技术）；

3）力学性能和断裂韧性的测试技术；

4）金属基体组织和第二相的观测与分析技术；

5）检查零件表面或内部缺陷的无损检测技术。

进行某项具体的失效分析时究竟应该选用哪些检测技术，一般说来，应根据失效现象的复杂程度，同时考虑失效分析的深度、时间性和经济性，有效而经济地选用检测技术，既反对缺乏经济观点、不切实际的盲目贪大求全，也反对借口经济性而放弃必须进行的检测工作。

在选用实验检测技术时，应该遵循以下几个原则：

1）可靠性，即通常要选用成熟的标准的试验方法；

2）有效性，要选用有价值的检测技术，这些技术能够提供足以说明失效原因的信息；

3）可能性，即选用可能实现的检测技术；

4）经济性，尽可能选用那些费用低、又能满足具体要求的检测技术。

2.2 失效形态观测技术及其比较

不同类型的失效现象，具有各自不同的失效形态特征。因此，通过失效形态的观察和分析，可以推断出失效类型、机理及其产生的原因。宏观和微观的断口形貌观测技术则是其主要的失效形态观测技术

（1）宏观断口观测技术

观测宏观失效形态，是整个失效分析过程的第一步，也是观测微观失效形态的前提和基础。

宏观断口学技术，是通过肉眼直观检查或借助于放大镜、体视显微镜等工具在低倍下进行检查和研究断口形貌特征及断裂类型的一种专门技术。断口形貌特征的宏观检查，是断裂失效分析的基础，在整个断裂失效分析中，占有重要地位。它可为失效分析人员迅速提供有关断裂类型、应力状态、断裂起源、裂纹扩展路径、最终断裂部位等多种重要信息，使失效分析人员可以从全局上掌握断裂失效的特点。此外，断口的宏观观测，还是断口微观观测的前提和先行阶段。因为进一步的微观观测时的试验方法和取样部位等的选择，都必须由宏观检验的结果加以确定。

宏观断口分析的第一步是用肉眼观察断面形貌特征及其失效件的全貌，包括断口的颜色变化，变形引起的结构变化，断口之外的损伤痕迹等。然后对主要的特征区用放大镜和体视显微镜进行进一步的观察，确定重点分析的部位。

在宏观分析时，通常要将断裂失效件的外观断口全貌及重点部位照相记录，或按适当的比例绘成详细的草图，测量并标明各部分的尺寸。照相时要根据断口的特点选择最佳的照相技术，包括亮度、衬度、入射灯光的角度等，使断口的全貌，重点是源区的特征清晰地显示出来。由于断口表面形貌往往凹凸不平，要将这种起伏形态逼真地拍摄下来，关键是如何选择断口表面的照明。在通常情况下，采用斜光照明，可利用其阴影效应有效地将凹凸形貌显示出来。斜光照明的倾斜角，可根据断口表面的起伏情况及性质来确定，一般以30°～45°角投射到断口表面上为适度，对较复杂的断裂失效件，可用几个侧向照明光源进行照相。

宏观照相的倍数一般以1～10倍为宜。另外底片的曝光时间、冲洗等均要很好地配合，才能获得良好的效果。

归纳起来，通过宏观观察达到如下目的：

1）对首先破坏件应有一全面的了解，破坏的部位、外表面有无异常（划痕、污物、颜色、尺寸、形状）；

2）初步确定首先破坏件断裂的性质：韧性、脆性、应力腐蚀、氢脆、疲劳等；

3）初步确定断裂的起始点即断裂源的位置；

4）初步估计加载方式、应力大小及应力分布、应力方向；

5）制定合理的试验方案。

（2）光学显微镜的微观断口观测技术

断口的光学显微分析主要有直接观察与复型观察两种。

1）直接观察　主要是使用光学显微镜和体视显微镜对断口进行直接观察。光学显微镜的分辨率受到可见光波长所限制，一般可由 Payleigh 判据给出，即：

$$RP = \frac{0.61\lambda}{2NA} \tag{2.4-1}$$

式中，RP 为分辨率；λ 为可见光的波长；NA 是数值孔径；可由下式得到：

$$NA = \eta \sin\mu \tag{2.4-2}$$

式中，η 为物体与物镜之间介质的衍射系数；μ 为聚光角。

如果光学显微镜采用绿色滤光片，A 值可接近 0.5 μm，最大的数值孔径 NA 为 1.4 时，则只能分辨出大于 0.2 μm 的精细结构。

用光学显微镜直接观察断口，由于景深小，放大倍率有限，只能观察一些比较平坦的断口。对于起伏高差较大的断口，就不能直接用光学显微镜进行观察。

利用较先进的体视显微镜直接观察断口，最大倍数只有100倍左右，但较为灵便，在断口的初步分析中，得到广泛的应用。

在断裂失效分析中，光学显微镜主要是用来分析材料的组织及裂纹的形态等，在此不予叙述。

2）断口复型观察　光学显微镜的景深低而断口表面凸凹不平，使得采用光学显微镜直接观察断口形貌很困难。为克服此困难，可采用断口复型技术对断口进行间接观察。

复型方法与透射电镜观察断口时所采用的复型方法相似，首先将稍厚些（约 0.2～0.5 mm）的醋酸纤维纸（AC纸）和欲观察的断口分别用丙酮润湿，待 AC 纸软化后，将覆盖在断口表面上，用手指或橡皮从中心向边缘逐渐压紧，使其与断口表面紧密地贴合。经灯光或自然干燥后，用镊子轻轻地将 AC 纸揭下，再用丙酮将其另一面溶化后粘在玻璃板上，并展平贴牢，即可放到光学显微镜下进行观察。为了提高分辨率和成象衬度，可在真空蒸发仪中，以一定的倾斜角度向复型浮雕面上蒸镀一薄层铬。用这种方法可在油物镜头下进行观察，放大倍数可达 1 500 倍。

由于复型后的 AC 纸经过了展平，断口形貌会被轻微地扭曲变形但光学显微镜的分辨率比较低，在定性及半定量的观察中，这种扭曲变形可以接受的。

（3）电子显微镜的微观断口观测技术

电子显微镜所具有的优点正是断口分析时所希望的，首先，电子显微镜的景深大、分辨率高、放大倍数大。普通透射式电子显微镜（TEM）的分辨率为 1 nm 左右，此时景深为 2 μm，与光学显微镜相比约提高了 300 倍。因而使用透射式电子显微镜，可以对凹凸不平的断面进行观察，而且能获得高的分辨率。再有，配备 X 射线能谱的 TEM，能分析原子序数 11（Na）以上的元素，加上它原有的电子衍射功能，不仅能观察断口形貌的细节，而且能够确定断口上第二相质点的成分和结构，以及基体与第二相之间的晶体学界面关系。

透射式电子显微镜的不足之处是不能直接观察断口，需制取金属薄膜或复型。再有，由于装载复型试样的薄网格尺寸的限制，不能得到连续的图像。观察的部位与实际断口面上的位置或方向如何对应起来也有很大的技术性困难，并且不能由很低的倍数观察起，最低的放大倍数也不少于 2 000 倍。因此，目前仅在某些特殊情况（例如观察断口的精细特征形貌、分辨较细的疲劳条带等）下，使用透射电镜来分析

断口的特征。

为了弥补上述透射式电子显微镜的缺点，使用扫描电子显微镜（SEM）进行微观断口分析是十分有效的。扫描电子显微镜对断裂面上的同一个地方可以由几十倍到几万倍连续的观察。能够填补光学显微镜与透射电子显微镜之间放大倍数之间的空档，而且二次电子图像清晰，立体感很强，相互间的层次关系一目了然。

扫描电镜可以直接观察尺寸较大的断口（新型扫描电镜可观察的断口尺寸达 80 ~ 120 mm），不需要制作复型，所以也就不存在由于复型而带来的各种假象、扭曲等缺陷。同时，扫描电镜具有聚焦深度大，分辨率较高，由于能从低倍到高倍连续观察，这样就容易把宏观观察和微观图像相互对应起来，对断口本质能作出直截了当的解释。例如，观察细丝和薄片断口非常方便。这类小尺寸不规则断口如果用复型法在透射电镜下观察制作试样将是很困难的工作。

带有能谱或波谱分析装置的扫描电镜能负担起电子探针分析化学成分的作用。

扫描俄歇谱仪能分析表层 1 nm 以内厚度的化学元素，对轻元素和超轻元素的分辨本领比用 X 射线衍射分析还灵敏，并能检验沿晶断口上的杂质、偏析物和第二相的成分。如分析回火脆性、应力腐蚀产物、蠕变断口等都非常成功。

扫描电镜既可进行形态观察，又可测定表面微区范围内的化学成分，使用十分便利，故在失效形态观测中是最常用的。但是，对于微观断口观测分析，光学显微镜、透射电子显微镜与扫描电子显微镜之间是互补的，在特定的情况下每一种都具有超越其他种的优点。这些显微镜的特性详见表 2.4-3。

表 2.4-3　光学显微镜、透射电子显微镜与扫描电子显微镜的特性比较

屏幕面积 100 mm^2，观察距离 250 mm

放大倍数		分辨率	场	聚焦深度	
				光学	扫描
	1×	0.2 mm	100 mm		
光学	10×	0.02 mm	10 mm	0.1mm	10 mm
	100×	2 μm	1 mm	1 μm	1 mm
扫描	1 000×	0.2 μm	0.1 mm		10 μm
透射	10 000×	20 nm	10 μm		1 μm
	100 000×	2 nm	1 μm		
	10^6×	0.2 nm	0.1 μm		

项　目	光　学	扫描电镜	透射电镜
分辨率—容易	5 μm⊗	0.2 μm	10 nm®
—熟练工	0.2 μm⊗	10 nm	1 nm®
—专业人员	0.1 μm⊗	0.5 nm	0.2 nm®
聚焦深度	低	高®	中等
模式—透射	是	是	是
—折射	是	是	不满意⊗
—衍射	是	是	是
—其他	有些	许多®	无⊗
试样—制备	通常是简单	简单®	需熟练工⊗
—范围及类型	通用。真实的或复膜	通用。真实的或复膜	只能是薄的，或是复膜⊗
—透射的最大厚度	厚®	中等	非常薄⊗
—环境	通用®	一般为真空，但可变更	真空⊗
—供应空间	小	大®	小
视场	足够大	足够大	受限制⊗
信号	仅供图像	可供处理®	仅供图像
成本	低®	高	高

注：优点标有®；缺点标有⊗。

2.3　成分分析技术及其比较

在失效分析中，常常需要对失效零件的材料成分（包括定牌号、全成分或部分成分）、外来物（如擦痕或溅射附着物）、表面沉积物、腐蚀生成物及氧化物等进行定性或定量方面的分析，以便为最终的失效分析结论提供依据。

（1）常规分析技术

该方法主要用于分析失效零件名义或宏观区域的材料成分，其主要方法有：

1）湿法化学分析可准确分析含量较大的金属、阴离子的有无及其浓度；

2）半定量发射光谱和原子吸收光谱用于分析合金成分；

3）燃烧法用于测定金属中的碳、硫、氢、氮、氧的含量；

4）点滴法可简单地定性分析金属中的合金元素、沉淀物、腐蚀产物、土壤等；

5）红外、紫外光谱检测有机物质。

（2）表面及微区分析技术



在失效分析中，相对于名义或宏观区域的成分分析而言，失效零件的材料表面成分及失效源区的微区成分分析更为重要，尤其是对表面损伤或者由于诸如夹杂、成分偏析等造成的失效。目前主要的分析仪器有：俄歇电子谱仪、离子探针、电子探针、X射线能谱仪、X射线波长谱仪等。在扫描电镜上可装配俄歇电子谱仪、X射线能谱仪、X射线波谱仪等，以满足微区成分分析的需要。

1）俄歇电子谱仪（AES） 可分析5个原子层以内厚度的极薄表层上除氢、氦以外的所有元素，因而可弥补电子探针分析不能检测超轻元素的不足。俄歇电子谱仪分析的直径为1～50 μm。方法是逐渐剥层，因而会破坏样品表面的结构状态。

2）离子探针（IMA） 可分析元素周期表上的所有元素，且所分析的元素可低达100×10^{-6}。离子探针分析亦属剥层分析，对原始表面有损伤作用，因而对同一表层不能作重复分析。

3）X射线波谱仪（WDS） X射线是由样品表面以下一个微米乃至纳米数量级的作用体积内激发出来的，如果这个体积中含有多种元素，则可以激发出各个相应元素的特征波长X射线。利用分光晶体，使样品作用体积内不同波长的X射线分散并展示出来进行成分分析，是波长色散型分光器，也叫做波长色散谱仪（简称X射线波谱仪，WDS）。

一般说来，波谱仪的波长分辨率很高，这是它的突出优点。但是为了达到波谱仪的精确聚焦，要求样品上X射线的发射源（分析点）的几何位置严格地处于聚焦圆上；同时波谱仪难以在低速流和低激发强度的情况下使用，这是波谱仪的两个主要缺点。

4）X射线能谱仪（EDS） 各种元素具有自己的X射线特征波长，特征波长的大小则取决于能在跃迁过程中释放出的特征能量ΔE。利用不同元素X射线光子特征能量不同这一特点来进行成分分析，则是X射线能谱仪（简称能谱仪，EDS）。X射线能谱仪的最大优点是不损伤表面以及可同时适用于粗糙的断口表面和磨片表面的元素分析，因而是目前失效分析中最常用的微区成分分析仪器。

X射线能谱仪可以分析样品表面某一区域某种元素的分布情况（面分布）。也可对某几种元素的线分布进行分析，同时也可对样品表面上某些质点或腐蚀产物、基体某区域的成分进行定量分析。

X射线能谱仪虽操作方便、分析速度高且适合于粗糙及平整的表面，但对超轻元素的分析比较困难，对于有铍窗的探测器，只能检测原子序数$Z>10$的元素。同时能谱仪的分辨率远低于波谱仪。

各种微区化学成分分析技术都有各自的技术特点，具体采用何种测试分析技术应视失效分析的需要来确定，几种微区成分分析技术的比较见表2.4-4。

表2.4-4 几种微区成分分析技术的比较

分析性能	电子探针（EPMA）		离子探针（IMA）	俄歇谱仪（AES）
	能谱仪（EDS）	波谱仪（WDS）		
可分析元素	原子序数$Z\geq11$	$Z\geq4$（$Z\leq11$之灵敏度差）	全部（He、Hg的灵敏度较差）	$Z\geq3$
分辨率［有效倍率］/μm	1［200X］	0.5～1［200X］	1～2［100～200X］	0.05［10 000X］
分析区深度/μm	0.5～2	0.5～2	<0.005	<0.005
采样体积质量/g	1	1	10^{-2}	10^{-4}
可检测的质量极限/g（质量灵敏度）	10^{-4}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-4}
可检测的浓度极限/10^{-6}（相对灵敏度）	3 000～10 000	20～2 000	10^{-5}～100	10～800
定量精度（浓度>10%）	5%～10%	1～3%		
对样品的损伤	小	较小	大	较小
对样品平整度要求	不敏感	敏感		很高
定点分析速度/s	100	1 000	0.05	1 000
真空度要求/Pa	10^{-4}	10^{-4}	10^{-7}	10^{-9}

2.4 X射线分析技术及比较

残余应力是指产生应力的各种外部因素撤除之后，材料内部依然存在并自身保持平衡的应力。这些外部因素有很多，如相变、析出、温度变化、表面处理、材料加工、喷丸处理等等。

金属零件经受各种冷热加工（如切削、磨削加工、装配、冷拔、热处理等）之后，其内部或多或少都存在残余应力。而残余应力的存在对材料的疲劳、耐腐蚀、尺寸稳定性都有影响，甚至在服役过程中引起相变。据调查分析，由于残余应力而影响或导致的机械零件失效达50%以上。因此在失效分析中，经常需对机械零部件的残余应力进行测定。

宏观内应力的测定方法很多，如电阻应变片法、光弹性复膜法、脆性涂料法、X射线法及声学法等，所有这些方法实际上都是测定其应变，再通过弹性力学定律由应变计算出应力的数值。目前，实际上得到广泛应用的还是X射线应力测定法。

X射线应力测定法是利用布拉格定律：

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

即内应力的存在使金属的晶格发生变化，从而造成晶粒中晶面间距d增大或减小，导致衍射峰变化。

X射线应力测定法有以下优点：

1）不损坏零件；

2）它所测定的仅仅是弹性应变，而不是塑性应变。因为零件发生塑性变形时，其晶面间距并不改变；

3）X射线照射被测零件的截面可小到1 mm直径，因而它能够研究特定小区的局部应力（如材料中几个晶粒的微观区域内的残余内应力，也称为第二种内应力）和突变的应力梯度，而其他测定法所测定的大都是较大区域的应力平均值。



用 X 射线应力测定仪不仅可测定零件表面某一部位的宏观残余应力，而且可用剥层方法测定沿层深分布的应力。

X 射线应力测定的主要缺点是对复杂形状的零件（造成 X 射线入射、反射困难，如较深的内孔壁等）测定准确度不高或不能测试。

2.5　无损检测技术及其比较

无损检验就是应用一些物理现象，在不改变材料或零件形状和性能（包括力学性能和化学性能）条件下，迅速而可靠地确定其表面或内部裂缝和其他缺陷的大小、数量和位置的方法。

无损检验技术对失效研究和分析非常有用，其中缺陷检验是十分常用的探伤技术。在缺陷检验中，又有静态检验和动态检验之分。静态检验包括检验内部缺陷的方法和检验表面缺陷的方法。动态检验技术则主要是指声发射技术。内部缺陷检测的常用技术有放射线探伤和超声波探伤；表面缺陷检测的常用技术有磁粉检验、液体渗透检验和涡流检验。每一种检验技术具有各自的特点和应用范围，在具体的失效分析与研究中，视不同情况进行相应的运用。下面简单介绍几种常用无损检验技术及其比较。

（1）放射线照相检验

利用放射线透过材料的强度随其厚度和密度的改变而变化的规律，来检查材料的内部缺陷。通常用 X 射线或 γ 射线透过试样使底片感光，冲洗后的底片上显出裂纹或缺陷的痕迹，较亮的部分表示试样较致密，而较暗的部分说明在入射束方向的试样中有裂纹或缺陷。X 射线检测的灵敏度与清晰度较好，应用得较多，在没有电源的情况下可以用放射性同位素源产生的 γ 射线进行检测。对于 X 射线，有低能和高能 X 射线，射线能量越高，射线的穿透能力越强，检测的工件越厚。目前，射线检测的厚度范围从几毫米到 600 mm。放射线检验的主要优点，在于能探查材料内部的变化和缺陷，能提供永久性的照片记录，其缺点是分辨率低，且不能检查复杂形状的零件。

（2）超声波检验

利用很高频率的声波（0.4 ~ 10 MHz）贯穿金属，并从金属-空气的界面（金属表面）、金属与裂纹的界面等反射回来，其反射强度各不相同，根据强度的变化来检查材料内部缺陷的性质、大小、形状和取向。一般说来，频率越低能量衰减越小，贯穿厚度越大，但分辨率降低，会受到晶界、夹杂物和其他冶金因素的影响，因此必须注意选择适当的频率，以获得较高的灵敏度。

超声波检验的优点：

1）适用范围广、灵敏度高，容许检测微细的裂纹；

2）贯穿本领强，容许检测极厚的截面；

3）能准确测出缺陷的位置、大小和形状；

4）设备简单、操作简便、能够携带设备到使用现场去检测。

超声波检验的局限：

1）部件轮廓复杂和不利的不连续取向对解释回波花样都可能产生疑问；

2）对判断裂纹的尺寸和性质，其准确度有赖于探测人员的经验；

3）不合乎需要的金属组织，如晶粒大小、结构、疏松、夹杂含量或细的弥散沉淀，同样妨碍判断；

4）需要参考标样。

表 2.4-5 给出了放射线照相检验和超声波检验的比较。

（3）磁粉检验

铁磁性材料在磁场中被磁化后，磁力线在部件中便会产生封闭的曲线。由于截面大小不同，各种物质的导磁率不同（如空气、三氧化二铝、非金属夹杂具有与铁磁性金属大不相同的导磁率），当磁力线通过它们时其密度将随之改变。因此，当部件表面或表面附近有裂纹、气孔和夹杂物等缺陷时，将阻碍磁力线通过，使它产生畸形现象。磁力线绕缺陷暴露在空气中便产生漏磁，并把铁粉吸引在那里。凡铁磁性金属中存在裂纹、发裂（白点）、夹杂、折叠、锻层、夹层、结疤等，都可以利用磁粉法来检验。用直流电可探查的缺陷范围：距表面深度为 3 ~ 4 mm，宽度为 0.01 ~ 0.2 mm；用交流电可探查的深度约为 1.5 mm，宽度同上。

磁粉检验的优点：

1）对浅而细的表面裂纹尤其裂纹充满了外来物质时最灵敏、最可靠；

2）技术容易掌握、工序简单、检验迅速、成本低廉；

3）在部件表面上直接给出指示位置；

4）对所测部件的大小、形状几乎没有限制；

5）即使表面上有一薄层涂料或非金属覆盖物也能进行检验，通常不需要预先精心清洗。

表 2.4-5　X 射线照相检验和超声波检验的比较

检验方法		X 射线照相检验	超声波检验
原理	方法的原理	穿透法	脉冲反射法
	物理能量	电磁波	弹性波
	缺陷部位的表现形式	完好部位与缺陷部位的穿透剂量有差异。其差异程度与这两部分的材质、射线透过的方向以及缺陷的尺寸有关	在完好部位没有反射波，而在缺陷部位发生反射波。其反射程度与完好部位和缺陷部位的材质有关
	显示信息的器材	X 射线胶片	示波器
	显示内容	完好部位与缺陷部位的底片黑度有差异	缺陷部位出现反射波
	易于检测的缺陷方向	与射线平行的方向	与超声波垂直的方向
	易于检测的缺陷形状	在射线方向上有深度的缺陷	与超声波成垂直方向扩展的缺陷
被检物	铸件	◎	○
	锻件	×	◎
	压延件	×	◎
	焊缝	◎	○



续表 2.4-5

检验方法		X射线照相检验	超声波检验
缺陷	分层裂纹	×	◎
	密集气孔	◎	○
	缩孔（铸件）	◎	○
	气孔	◎	△
	缩孔（焊缝）	◎	△
	未焊透	○	○
	未熔合	△	○
	裂纹	△	△
	夹渣	◎	○
检测特征	缺陷种类的判别	◎	△
	缺陷形状的判别	◎	△
	缺陷尺寸的判别	○	△
	缺陷在厚度方向上的部位判别	△	◎
	记录探伤结果	◎	△
	不需要判断者在现场	◎	△
	能从单方面探伤	×	◎
	被检物的厚度上限	○	◎
	被检物的厚度下限	◎	△
	装置的小型轻便	×	◎
	检测速度	×	◎
	消耗品费用	×	◎
	总费用	×	◎
	安全管理	△	◎

注：◎为很合适；○为合适；△为有附加条件合适；×为不合适。

磁粉检验的局限：

1）不能检验非铁磁性材料；

2）不能发现内部缺陷；

3）对表面有加工粗糙度的要求，磁场方向必须与不连续面相交截；

4）难于确定缺陷的深度；

5）如电极与部件检验接触不良就会在接触点表面处引起发热或损伤；

（4）液体渗透检验

该检验技术利用毛细管现象，使渗透性良好的着色剂（或荧光液）掺入到部件露出表面的裂纹中去，再将部件表面擦拭干净并涂上显现剂（粉），先前渗透进裂纹中的着色剂或萤光粉通过毛细管作用又渗到显现剂（粉）中来，用着色渗透液的显示迹痕在天然光线下呈红色，用荧光渗透液的显示迹痕在紫外线照射下能发出强的荧光，所以很容易识别，用肉眼观察就可以发现很微细的缺陷。

液体渗透检验的主要优点：

1）不受部件材料的限制；

2）试样不需要再加工；

3）设备简单，可以携带、操作方便；

4）结果容易解释。

液体渗透检验的局限：

1）紫外光照时所产生的臭氧能损害眼睛；

2）只限于检验表面上张开的不连续面；

3）试样在检验前、后都必须将表面擦拭干净，因为渗透液可能腐蚀金属；

4）表面膜可能阻碍对不连续面的检验。

（5）涡流检验

根据交流磁场能在金属材料内部发生相同频率的涡流现象，而涡流的大小与金属材料的比电阻成反比，依据这个关系的变化就可以确定材料内部的缺陷。例如，当金属表面有裂纹时，这里的比电阻便因缺陷的存在而增大，其涡流则相应地减小，无缺陷的地方则保持相对稳定的涡流值。通过测量涡流损耗功率的大小及其变化的程度，就能反映部件表面有无缺陷。

涡流检验的优点：

1）可用于全部导电材料的检验；

2）表面或表皮下的缺陷都能检验；

3）不需要特别的操作技术；

4）这个方法适合连续监测；

5）可以实现自动记录和高速检验；

6）不需要与探头接触。

涡流检验的局限：

1）穿透的深度浅；

2）被检验的材料必须是导电的；

3）所得到的指示能被许多因素干扰；

4）需要有参考标样。

磁粉检验、液体渗透检验和涡流检验有一共同的特点就是只能检测表面裂纹，它们之间的比较见表 2.4-6。



表 2.4-6　磁粉检验、液体渗透检验和涡流检验的比较

检验方法		磁粉检验	渗透检验	涡流检验
原理	方法的原理	磁吸作用	渗透作用	电磁感应作用
	能检验出的缺陷	表面和靠近表面的缺陷	表面开口缺陷	表面和表层的缺陷
	缺陷部位的表现形式	在缺陷部位发生漏磁，而有磁粉附着	渗透液的渗透	涡流的变化使检测线圈的输出（电压和相位）发生变化
	显示信息的器材	磁粉	渗透液、显示液	笔式记录仪、电压表、示波器
	适用的材料	强磁性材料异	金属材料、非金属材料	导电材料
被检物	铸件	◎	◎	△
	锻件	◎	◎	△
	压延件	◎	◎	○
	管材	◎	◎	◎
	线材	△	△	◎
	焊缝	◎	◎	△
缺陷	裂纹	×	◎	◎
	折叠	○	○	○
	白点	◎	◎	不属本检测对象
	疏松	△	◎	不属本检测对象
	针孔	△	◎	△
	线状缺陷（棒材）	◎	○	○
检测特征	缺陷种类的判别	○	○	△
	记录探伤结果	○	○	◎
	装置的小型轻便	○	◎	△
	检测速度	○	△	◎
	消耗品费用	○	○	◎

注：◎为很合适；○为合适；△为有附加条件合适；×为不合适。

（6）声发射检验

从 20 世纪 60 年代开始，发展起来一种评价材料和构件的新检验技术——声发射技术。当物体（试件或产品）受外力或内应力作用时，缺陷处或结构异常部位因应力集中而产生塑性变形，其储存能量的一部分以弹性应力波的形式释放出来，这种现象称为声发射。而用电子学的方法接收发射出来的应力波，进行处理和分析以评价缺陷发生、发展的规律和寻找缺陷位置的技术统称为声发射技术。

声发射无损检验技术的特点，是能够使被检测的对象（缺陷）能动地参加到检测过程之中，通过本身能动地发射出声波来判断发声地点（裂源）的部位和状况，既可以了解缺陷的目前状态，也能了解缺陷的形成过程和在实际使用条件下扩展和增大的趋势。这是其他无损检测方法所做不到的。所以，声发射技术是动态无损检测技术。

声发射信号来自缺陷本身，根据它的强弱可以判断缺陷的严重性。对于不同的缺陷、所处的位置和所受的应力状态，声发射特征有差别。明确了来自缺陷的声发射信号，就可以长期连续地监视带缺陷的设备运行的安全性，这是其他无损检测技术难以实现的。

除极少数材料外，金属和非金属材料在一定条件下都有声发射现象。所以，声发射检测几乎不受材料的限制。

利用多通道声发射装置，可以对声发射源进行定位。从而为大型构件，如锅炉、球罐和化工容器等的检测带来方便，在利用声发射方法检出缺陷后，还可用其他无损检测方法加以验证。

声发射技术的缺点和困难在于解释声发射源并不是一件简单的事情。它需要丰富的知识和其他试验手段的配合。另一方面，声发射检测环境常常有强的噪声干扰。

（7）无损检测技术的综合应用

以目前技术水平要求最高的压力容器为例，说明在设计、制造以及使用过程中有关环节综合应用无损检测技术。各检测方法用如下的缩写符号来表示。

BT：X 射线照相法检测。
UT：超声波检测。
MT：磁粉检测。
PT：液体渗透检测。
HT：涡流检测。
AET：声发射检验。
SM：应变测试。
VT：目测检验。
LT：泄漏检验。

表 2.4-7 列出了压力容器从设计到使用阶段的综合无损检验技术。

表 2.4-7 从设计到使用阶段的压力容器无损检验技术

过 程	检验对象	检验方法
设计阶段	形状复杂部分应力分布的估计 压力容器模型作耐压试验时	SM（光弹性试验法等） SM（电阻应变计等）
制造阶段	原材料： 1）板材 2）锻件和棒材 3）管材 4）螺栓、双头螺栓及螺母 焊缝： 1）坡口部分 2）里侧修剔口及其补焊部分 3）纵向焊缝和环向焊缝 4）其他焊缝 一般焊缝 角接接头焊缝 部分熔合焊缝 5）丁字头焊缝 6）非耐压的安装部件 7）焊接夹具除去后的疤痕 8）焊接夹具除去后疤痕的补焊部位 9）爆炸压合部位 10）堆焊覆盖层部分 焊前 焊后 11）水压试验时 12）水压试验后（整个焊缝）	 UT UT 和 MT（或 PT） RT、UT、MT、PT 和 ET 可采用的方法 UT 和 MT（或 PT） PT（或 MT），发现层状裂纹时用 UT PT（或 MT） RT 和 MT（或 PT） RT 和 MT（或 PT） RT、UT 和 MT（或 PT） MT（或 PT）、UT MT（或 PT）、UT MT（或 PT） RT 和 MT（或 PT），必要时用 UT MT（或 PT） UT MT（或 PT） UT 和 PT SM 和 AET MT（或 PT）
使用阶段	运行时： 1）厚度测定 2）外表面缺陷 3）内表面缺陷及内部缺陷 4）扩展中的缺陷 5）特定部位的应力分布 大检修期间： 1）焊缝（内、外表面） 2）补修焊缝 3）水压试验时 4）水压试验（整个焊缝）	 UT（或 RT） MT（或 PT） UT AET SM MT（或 PT） RT 和 MT（或 PT），必要时用 UT SM 和 AET MT（或 PT）

3 失效的事后处理及预防

失效的事后处理及失效预防是失效分析的目的和归宿，它涉及到各种技术方法、管理制度和法规标准。在技术方法方面，它包括失效补救、状况监测和控制、剩余寿命估算、维修更换及各种强化技术等，本节就相关的失效的处理与预防技术分别进行扼要地介绍。

3.1 失效补救

失效补救是指正在运行中的同类机械（系统）的处理问题，以防止同类失效事故的再次重复发生，失效补救措施要强调稳、准和及时。例如某某发动机涡轮轴断裂涉及近万台发动机的检修问题，排除了许多起事故隐患。失效补救指施首先是向使用部门反馈，但是向设计部门或制造部门反馈并采取必要的根治措施也是必不可少的，因为只有这样才能杜绝同类失效事故的不断发生。

对正在运行中的同类机械（系统）进行检修，一般要求采用无损检测方式并且最好在生产现场甚至在运行过程当中“动态”地进行。要求针对不同的失效原因、部位，采取不同的、行之有效的无损检测方法或专门设计特殊的工夹具。关于无损检测技术已在本章 2.5 节中叙述，这里不再展开讨论。

3.2 状态监测和控制

状态监测和控制是对正在运行中设备或系统的工作状况进行监视、测试和控制，以便定量地掌握设备的状态（设备所受的应力、设备的强度和性能、以及设备功能的退化和故障等等）、预测设备的可靠性和剩余寿命。如果存在异常，则对其原因、部位、危险程度等进行识别和评价，并决定采用应急的修正措施等。

状态监测和控制的参量应该选择设备（或系统）的退化特性值。特性值应该是那些对设备或系统退化敏感的、对失效（或退化）有预测能力的和容易观测的参数。它可以是应力、温度、气压、电参量、振动参量、声参量、污染参量、



性能参量……等。近年来，又采用了电视监控系统多参量监控系统和电子计算机监控系统，进一步提高了状态监控的直观性和可靠性。

状态监测和控制技术中主要有声发射监控技术和振动监控技术。声发射监控技术的特点与应用已在无损检测技术中进行叙述，目前在监视疲劳、应力腐蚀、氢脆和断裂分析及在监控压力容器安全性方面发挥了重要作用。

当运动机械的内部发生异常时，一般情况下都会随之出现振动大小及其性质的变化。所以根据对振动的测量和分析，不用停机和解体分机就可对机械的退化和失效的特征有所了解。这就是振动监控技术在状况监控和现场设备诊断中广泛应用的原因。

在进行监控或诊断时，虽然可以在振动计上对测出的振动波形直接读取，但是，为了正确了解设备的状态，一般要用数据记录器等将波形记录下来，然后用各种信号处理技术加以分析，得出需要的、具有典型性的离散值。

振动监控或设备诊断的振动法一般分简易诊断和精密诊断两种。设备的简易诊断主要是为判断设备的老化状态、危险程度、重要程度等，而设备的精密诊断则是经简易诊断判断存在异常而需进一步探明原因时所用的方法。

简易的判断标准一般有三种。

1）绝对判断标准　在同一部位（如在轴承上）测定的值与“判断标准”相比较，判断结果为良好/注意/不良。

2）相对判断标准　对同一部位定期测定，按时间先后进行比较，将正常情况的值定为初始值，根据实测值达到初始值的倍数进行判断。

3）类比判断标准　有数台机型相同的机械时，按相同条件逐台进行测定，比较作出判断。

一般情况下，在现场最便于使用的是绝对判断标准。精密的诊断要对振动的频率、相位、振幅、时间等参数进行分析，必须最大限度地测定异常振动的各种性质，才有可能对异常的原因作出正确的判断。

3.3 断裂失效评定

基于断裂失效控制与预防的考虑，通常需要对含缺陷结构进行断裂安全评定，通过缺陷的大小、位置以及受力状况，确定断裂（失效）的特征参量（参数），建立其断裂分析（评定、控制）图，达到控制断裂失效的目的，这是工程上常用的有效方法之一。

目前在众多的含缺陷结构的断裂评定技术中，失效评定图（FAD）技术经过更新和完善成为比较完整严格的评定方法之一。欧洲9国17个研究机构共同制定的“欧洲工业结构完整性评定方法（简称SINTAP）、英国能源公司的R6和英国国家标准BS7910主要采用了失效评定图技术。

众所周知，在塑性状态，失稳的控制参量是极限载荷P_L，而在脆性（弹性）状态，断裂控制参量则是断裂韧度K_{Ic}，这是两种截然不同的失效机制。那么，在弹－塑性状态，其失效的控制参量应该是一种弹－塑性的综合参量。失效评定图就是表示上述两种截然不同的失效机制间的转换曲线或内插曲线，因此它适用于完全弹性脆断——直到完全塑性失稳失效的整个范围。失效评定图合理地和综合地反映裂纹体几何、载荷类型和材料塑性流动性能的影响，它不需要弄清楚断裂机制，能够自动显示出结构破坏是弹性响应控制还是塑性极限载荷控制或者是介于弹塑性之间的失效模式，故是迅速判断含裂纹结构是否安全的一种方便的分析方法。

失效评定图技术以J积分理论为基础提供了失效评定曲线的三种选择方法。失效评定曲线被定义$f(L_r)=(J/J_e)^{-1/2}$，取纵坐标为双重坐标，$(J/J_e)^{-1/2}$和K_r，如图2.4-6所示。这里K_r被定义为$K_r=K/K_{mat}$。L_r是含裂纹结构的塑性极限载荷之比，J和K分别是裂尖附近的J积分和应力强度因子，J_e是裂纹体的线弹性J积分，K_{mat}是以应力强度因子表示的材料断裂韧度。当评定点（L_r，K_r）落在评定曲线上时，表示结构失效，即$K_r=(J/J_e)^{-1/2}$；若评定点落在失效评定曲线的下方，说明$J<J_{Ic}$，则表示为安全。

以上失效评定图技术适用于常温情况，而发电、石油化工、核能等过程工业装备在高温条件下服役，许多断裂失效问题与高温相关，含缺陷的高温结构完整性评定技术则必不可少。近期，在高温结构的完整性评定中提出了一种高温下的失效评定图方法（HTFAD），该方法与上述常温下的失效评定图（FAD）相似，只不过用“蠕变韧性”代替了传统的断裂韧度，而且评定中所采用的材料、力学参量都与时间和温度相关，如图2.4-7所示。

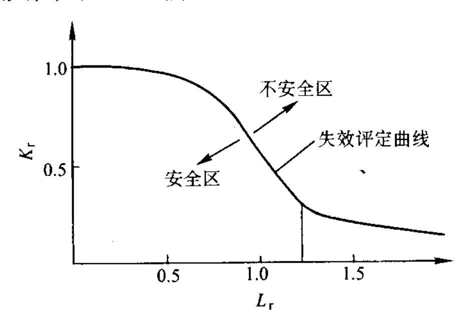


图2.4-6　通用失效评定图

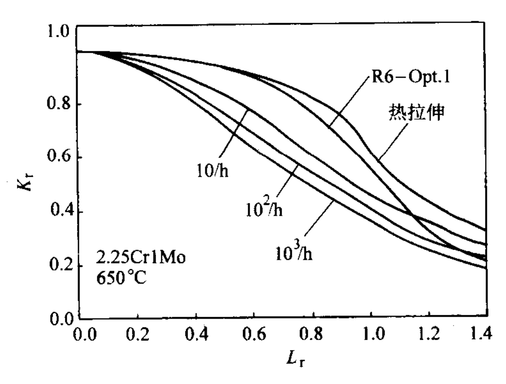


图2.4-7　650℃下2.25Cr1Mo与时间相关的失效评定曲线

目前，高温失效评定图技术已被英国能源公司R5规程收入附录内容，不过，该评定技术还局限于稳态蠕变载荷，没有包括蠕变疲劳占主导机制的情况，但也允许考虑小范围的疲劳裂纹扩展。高温失效评定图技术适用于起裂或裂纹扩展量与缺陷、结构尺寸相比很小的条件下，而不适用于评价裂纹扩展很大以及弹性条件下的裂纹快速扩展。

3.4 剩余寿命预测

安全剩余寿命预测是失效事后处理及失效预防中的重要工作之一。按预测的对象不同可分为零件的寿命预测和系统的寿命预测；按评估的方法可分为以失效机理为基础的寿命预测、以失效模式为基础的寿命预测和以可靠性工程为基础的寿命预测等。

1）以失效机理为基础的寿命预测　关键零部件的失效能代表整个系统失效，已知该零部件的失效机理的条件下，从该失效机理的动力学特性来预测其剩余寿命，这是工程上常用的方法之一。

当零件的失效是单一的失效机制或由一种失效机制起主要控制作用时，其剩余寿命的预测相对地比较简单。例如疲劳寿命预测方法、应力腐蚀寿命预测方法、蠕变寿命预测方法等。



2）以失效物理模型为基础的寿命预测　根据所建立的失效物理模式，通过确定特征值随时间分布和失效概率，从而预测在要求的可靠度下的寿命。失效物理模型主要有应力－强度模型、反应论模型、最弱环模型（串联模型）、绳子模型以及退化模型或损伤累计模型。

3）以可靠性工程为基础的寿命预测　可靠性寿命预测是可靠性工程的重要组成部分，它是根据产品的试验数据和现场数据，利用数理统计方法，并结合实际使用及各种相关因素给出产品的寿命的过程。做好这项工作的关键是保证样品数据的来源，选取合适的寿命指标及正确、实用的统计方法。

可靠性寿命评估程序一般可以用如下框图表示（图2.4-8）。

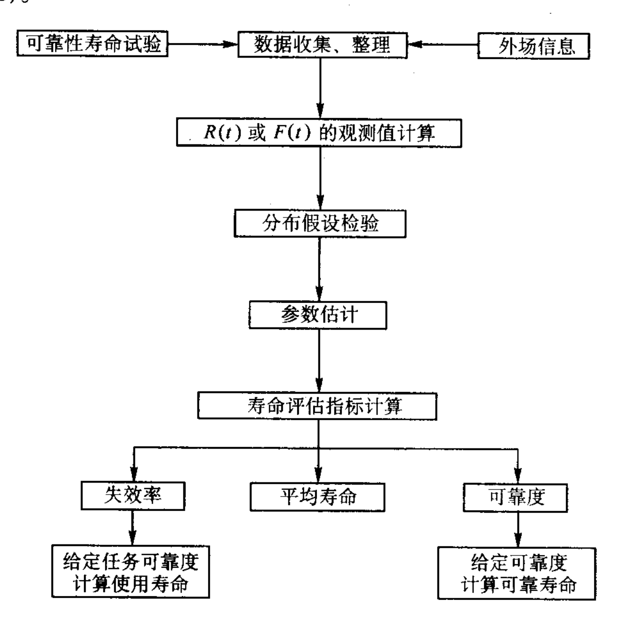


图2.4-8　可靠性寿命评估的程序框图

3.5　维修、更换及有关的维修技术

维修是维持产品（机械设备）正常运转时不出故障或延迟故障发生，而一旦发生了故障，通过修复使其尽快地恢复功能，以便尽早投入正常运行。从可靠性角度讲，维修的目的是以最低的费用很好地保持或迅速地恢复机械设备的功能。

维修方式分为产品失效后进行维修的事后维修和在失效前就进行维修的预防维修。因为事后维修（又叫失效的事后处理）是在发生失效后再进行的维修，不能事先作好维修的准备工作，维修时间要长，维修费用要高，维修质量相应地也不易充分得到保证。而预防维修是指机械未发生停机故障或损失之前所进行的维修。随着设备或系统结构的日趋复杂，以及因发生故障所造成的经济损失日益增大，那种只通过事后维修的方法越来越满足不了需要，尤其是那些安全性受到特别重视的交通运输工具或生产系统中的关键设备，采用预防维修是不可缺少的。

为了缩短事后维修的维修时间，为了设计出最适用的预防维修的检查方式，就必须充分利用有关的失效信息。在一般情况下，事后维修应在失效事故发生后立即进行，而预防维修的对象是其失效率曲线为增加型的产品，并且应该在观察对象的恶化趋势的同时进行有针对性的维修，这里就有失效判断和检测的问题，预防维修又叫预知维修也叫状态监测维修。

以可靠性为中心的维修称为可靠性维修。它以可靠性理论为基础，通过对影响可靠性因素的具体分析和试验，应用逻辑分析决断法，科学地制定维修内容，优选维修方式，合理确定使用期，以控制机械设备的使用可靠性。

维修替换（或维修更换）的方法可为修复、个别替换和全部替换（对工作了一定的时间的、但尚未发生故障的零件进行全部更换）等几种。

机械零件修复技术种类很多。常用的修复技术按其所采用的工艺手段分为机械修复法、焊接修复法、电镀修复法、喷涂修复法及粘接修复法等。每种修复技术各有其优点，也有局限性，所以应根据自身条件和修理范围适当选择。使修复层与基体结合牢固，使修复工艺对基体金属的不良影响最小，使修复后的零件获得优良的性能，并使修复工作取得良好的经济效益。

4　典型失效的判断原则

4.1　韧性断裂失效的判断

在断裂之前发生明显的宏观塑性变形的断裂叫做韧性断裂。韧性断裂是金属材料破坏的主要方式之一。当韧性较好的材料所承受的载荷超过了该材料的强度极限 σ_b 时，就会发生韧性破坏。韧性断裂是一个缓慢的断裂过程，在断裂过程中需要不断地消耗相当多的能量，与之相伴随的是产生大量的塑性变形。宏观的塑性变形方式和大小取决于应力状态和材料性质。

（1）韧性断裂的宏观判断

当应力状态不同时，韧性断裂的断口特征会有所差异，但基本特征是相似的。以拉应力造成的韧性断裂断口的宏观特征来说明韧性断裂的宏观判断。

韧性金属的光滑圆试样拉伸的宏观变形方式为颈缩，其典型断口为杯锥状断口。杯锥断口一般由杯锥和杯底所组成。杯锥状断口的底部，金属的晶粒被拉长，宏观上成纤维状，因而韧性断口又称纤维状断口。

韧性金属拉伸试样的断口除了杯锥状断口形状之外，还有一种剪切断口，这种断口的平面和拉伸轴线大致成45°角，即和最大切应力平行，断口比较明亮，断口侧面附近还可以看到有明显的宏观塑性变形的痕迹。

由以上分析可以归纳出以下几点韧性断裂断口的宏观特征作为韧性断裂的基本判断。

1）断口附近有明显的宏观塑性变形。

2）拉伸断口外貌一般呈杯锥状，杯锥底垂直于主应力，锥面平行于最大切应力，与主应力大致成45°角。有时整个宏观断口为平行于最大切应力、与主应力成45°角的剪切断口。

3）断口的表面呈纤维状。

4）断口的颜色呈灰暗色。

（2）韧性断裂的微观判断

韧性断裂最显著的特征是伴有大量的宏观塑性变形，在微观上，晶体有大量的滑移，换言之，韧性断裂的微观特征是与晶体的滑移密切相关的。

在不同的情况下，晶体滑移的方式和形态不同，它们有蛇形滑移、涟波、延伸及韧窝。这些特征、尤其是韧窝（如图2.4-9所示），是韧性断裂的微观基本判据。

韧窝是材料在微区范围内塑性变形产生的显微空洞的生核、长大、聚集，最后相互连接而导致断裂后在断口上所留下的痕迹。最基本的韧窝形状有三种，即等轴韧窝、撕裂韧窝及剪切韧窝，后两种又通称拉长韧窝。分析表明韧窝的形状取决于微区的应力状态。

（3）引起韧性断裂的载荷性质判断

不同载荷类型所造成的韧性断裂断口特征有所不同。因



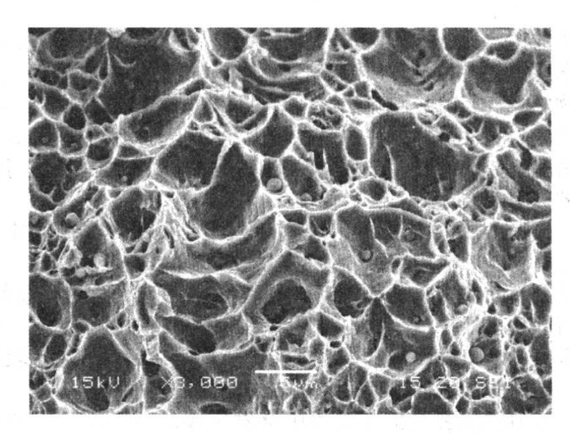


图 2.4-9　16MnR 钢慢应变速率拉伸（1×10^{-5}/s）试验的韧窝断口（SEM）

此观察断口的基本特征可以初步地判断造成此次断裂的载荷类型。载荷类型一般是通过宏观断口的外形、宏观塑性变形的方式和宏观纤维状断口的形态特征及微观上滑移带形式和微观上韧窝的形状、尺寸进行判断。

1）拉伸　韧性材料的拉伸断口往往呈杯锥状或呈 45°角切断的外形，它的塑性变形方式是缩颈，颈缩的大小反映了塑性的大小。杯锥状断口的底部纤维基本上是平行于轴线。断口上的微观特征是具有大面积的韧窝，韧窝的形态可以是等轴，也可以是稍许拉长了的韧窝。

2）扭转　韧性材料的扭转断口呈剪切型，其断口垂直或平行于扭转轴。它的宏观塑性变形为扭角，扭角的大小反映了塑性的大小。断口上的纤维沿剪切应力方向分布，且以扭转轴为中心，近似为圆形。

微观断口形态是拉长了的韧窝，一对扭转断口表面上相匹配的韧窝的方向相反。

3）冲击　冲击断裂试件的宏观外形往往也有 45°剪切唇口，但唇口在整个试件周围是不完整的，在冲击点受压应力的那一边往往没有 45°唇口。

在冲击断口上的纤维都代表着断裂过程中某瞬间裂纹前沿的位置，各排纤维的法线方向代表着裂纹扩展方向，沿此方向可找到冲击力的作用点的位置。冲击弯曲的微观特征是撕裂韧窝，冲击匹配断口的韧窝被拉长的程度可能有些区别，但它们被拉长的方向相同。

4）压缩　在压应力作用下产生韧性断裂时为剪切断裂。裂纹的走向与正应力呈 45°，断口的微观特征同剪切断口。

4.2　脆性断裂失效的判断

脆性断裂在工程结构中是一种非常危险的断裂。这是由于脆性断裂之前不发生或很少发生宏观可见的塑性变形，断裂之前没有任何预兆，裂纹长度一旦达到临界长度，即以声速扩展，并发生瞬间断裂，因此，这种断裂往往造成严重的事故和损失。人们在设计、选材、制造、维护和使用过程中总是力图避免发生脆性断裂。

金属发生脆性断裂的原因是多种多样的，按脆断的原因，大致可以分为材质脆断、工艺脆断、应力脆断和环境脆断；按断裂途径，可以分为沿晶脆断和穿晶脆断，后者也叫解理脆裂。

1）脆性断裂的宏观判断　脆性断口的宏观特征可以作为脆性断裂的基本宏观判断。脆性断口的宏观基本特征是在断裂前没有可以察觉到的塑性变形，断口一般与正应力垂直，断口表面平齐，断口边缘没有剪切“唇口”，或唇口很小。断口的颜色比较光亮；有时灰暗（但仍比韧性金属的纤维状断口要亮）。宏观脆性断口有时呈现裂纹急速扩展时形成的似放射状的线条（或人字纹花样），当转动断口时，断口上呈现闪闪反光的小平面。放射状的线条（或人字纹花样）是由于不在同一平面上的微裂纹急速扩展并相交的结果，闪闪反光是断裂的小平面对光线的反射造成的。较灰暗的脆性断口的宏观形态则呈现无定型的粗糙的表面，有时也呈现出晶粒的外形。

2）脆性断裂的微观判断　脆性断裂的微观特征是解理花样和沿晶断口形态。前者一般是穿晶的脆性断裂。

对于暗灰色的脆性断口，它的微观裂纹是沿晶界发展的；对于光亮的脆性断口，微观裂纹是沿晶粒内部某些晶面劈开的，由于被劈开的晶面是平整的表面，光线照在这些晶面上，反射出闪闪的亮光，这种沿晶体某特定晶面的劈开叫做解理断裂。解理断口的基本形态是解理台阶（如图 2.4-10 所示）、解理扇形或河流花样（如图 2.4-11 所示）和舌状花样（如图 2.4-12 所示）。

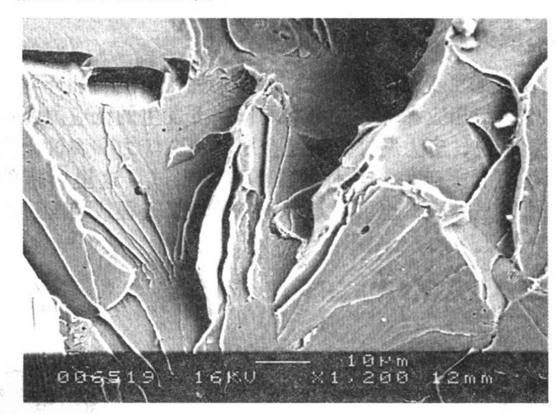


图 2.4-10　吊钩的解理断口（SEM）

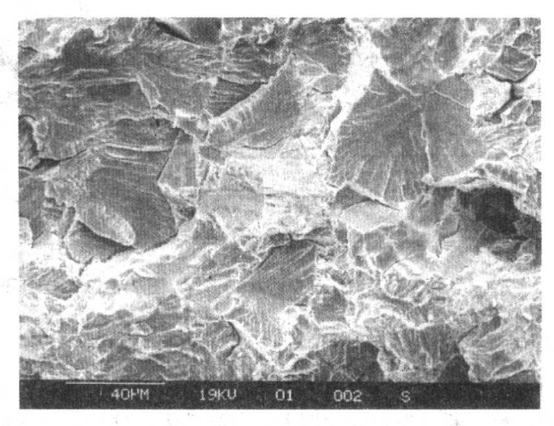


图 2.4-11　由于氢损伤引起的扇形解理断口（SEM）

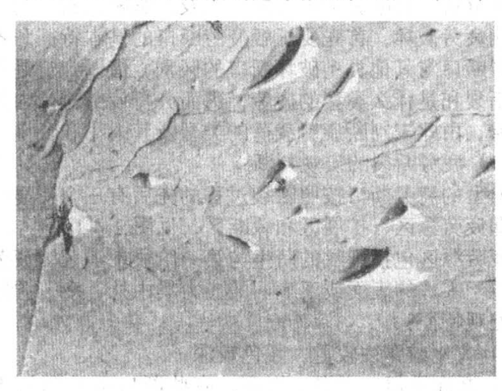


图 2.4-12　20CrMoV 三通管冲击试样的舌状花样断口（TEM）

3）引起脆性断裂的载荷性质的判断　在各种不同的载荷下，脆性断口的外形，断口表面的形态会有所不同。



脆性金属材料在拉伸时，断口与拉应力垂直，断口表面一般呈无定型的粗糙表面，有时也呈现出晶粒的外形。微观断口一般呈准解理形貌。

在扭矩的作用下，脆性金属的断口呈“麻花状”。这种“麻花状”断口是由于脆性材料在纯扭矩的作用下，沿与最大主应力垂直的方向分离造成的。“麻花状”断口的表面形态和脆性拉伸断口一样，也是呈无定型的粗糙表面或呈现晶粒外形。其微观断口一般也为准解理，有时呈现浅韧窝的形貌。

在脆性材料的冲击断口上，一般有放射状条纹或人字形花纹，微观形态是河流花样，冲击载荷的冲击点（或线）处有被冲击的痕迹。

脆性材料的压缩破坏断口有时呈粉碎性的条状，有时呈45°剪切断口形状，后者与韧性金属45°剪切断口的差别在于宏观塑性变形。有时剪切的中心区域为正应力拉断。

4.3　应力腐蚀断裂的判断

应力腐蚀断裂是指金属构件在某种特定的腐蚀环境（介质）中，与相应水平的应力共同作用下发生的低应力脆性破裂。就是说，应力腐蚀破裂是金属材料在应力和腐蚀介质的联合作用下所产生的一种特殊的破裂形式。这里所指的应力，可以是外载，也可以是由于各种加工过程或装配过程所形成的内应力；这里所指的腐蚀环境，主要是指能够造成电化学腐蚀的各种电解质溶液，如含有 Cl^- 的水中或盐水、硫化物、氢气、硫酸、硫酸盐、苛性碱以及氨水等；这里所指的低应力脆性破坏，往往是在应力水平低于材料的屈服极限的情况下造成的脆性破坏，其破坏形式是以裂纹的扩展而引起的失稳断裂。

1）应力腐蚀断裂的宏观判断　即使是塑性或韧性非常好的材料，其应力腐蚀断裂的宏观形貌都是完全脆性的。在未达到瞬断应力水平前的断口区看不出任何塑性变形迹象，有时即使已经穿透了，也难看出裂缝。其断口基本上与主应力垂直。断口表面常常被腐蚀产物所覆盖，断口颜色比较灰暗。突然脆断区的断口常常有放射花样或人字纹样。

应力腐蚀裂纹扩展过程中会发生裂纹分叉现象，如图2.4-13所示。

2）应力腐蚀断裂的微观判断　应力腐蚀的微观断口特征比较复杂。它与材料的晶体结构、力学性质、合金成分、热处理状态、环境气氛、温度以及应力状态有关。

应力腐蚀的微观走向可以是沿晶的还可以是穿晶的，其微观断口的形貌可以是解理或准解理，或者是沿晶断裂，或有时会有韧窝，或混合型断口。因此，不能以断口的微观形貌作为判断是否是应力腐蚀断裂的依据。通常需要分析断口表面有否腐蚀产物存在。

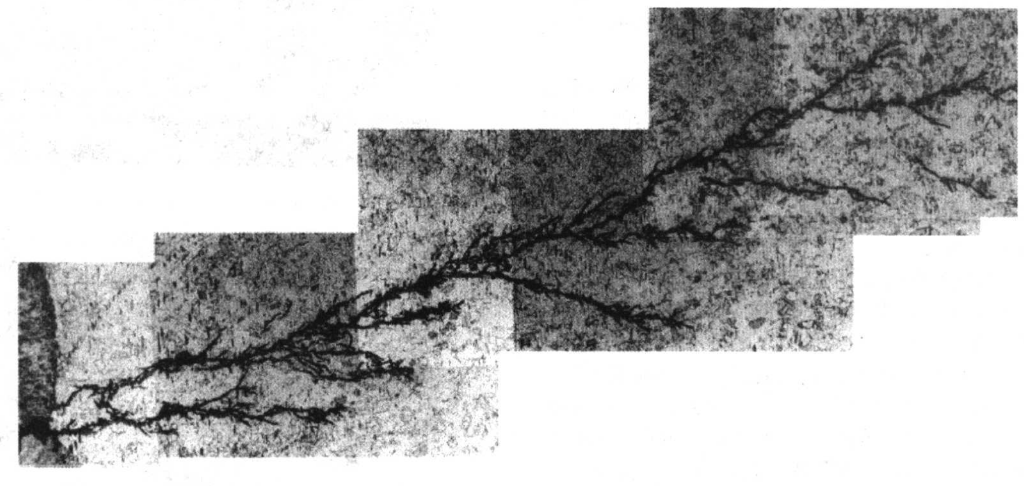


图2.4-13　304L不锈钢应力腐蚀开裂形貌（70×）

4.4　疲劳断裂的判断

金属在交变应力作用下发生的断裂叫做疲劳破坏，疲劳断裂占整个断裂失效的比例大，危险性大，这就促使人们特别重视分析和判断疲劳破坏的原因及其影响因素。为了预防和预测疲劳破坏，首先要了解疲劳断口的基本特征和各种疲劳断裂断口与其他类型破坏断口的区别，借以判定是否属于疲劳断裂和是什么类型的疲劳，进而分析疲劳载荷内外因素的影响，由此来判断疲劳载荷的类型及其大小和环境。

（1）疲劳断裂的宏观判断

典型的疲劳断口按照断裂过程的先后有三个明显的特征区，即疲劳源区、扩展区和瞬断区，见图2.4-14。

疲劳源区包括裂纹的萌生与第一阶段扩展区。疲劳源区一般位于零件的表面或亚表面的应力集中处，疲劳源区具有如下宏观特征：

1）氧化或腐蚀较重，颜色较深；

2）断面平坦、光滑、细密，有些断口可见到闪光的小刻面；

3）有向外辐射的放射台阶和放射状条纹；

4）在源区虽看不到疲劳弧线，但它看上去像向外发射疲劳弧线的中心。

扩展区断面较平坦，与主应力相垂直，颜色介于源区与瞬断区之间，疲劳断裂扩展阶段留在断口上最基本的特征是疲劳弧线（又称海滩花样或贝壳花样）。疲劳裂纹不断地发展，零件的有效截面不断减少，裂纹发展的速度也就不断地增加。使得加速发展区具有较大的粗糙度。并且有时出现材料在撕裂中汇合而成的附加台阶。

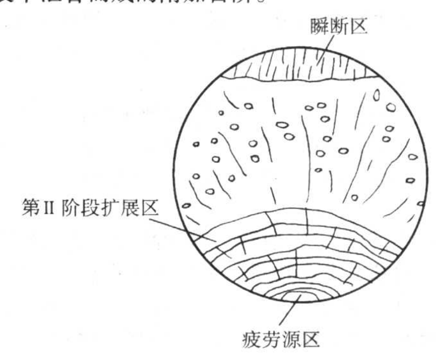


图2.4-14　典型疲劳断口的示意图



当疲劳裂纹达到临界尺寸时，零件会发生瞬时断裂，并形成瞬时断裂区。瞬时断裂区的断口形貌一般呈现宏观的脆性破坏特征，即粗糙“晶粒”状结构和断口与主应力基本垂直。只有当材料的塑性很大时，瞬时断裂区才具有纤维状的结构，并出现较大的45°剪切唇口。

(2) 疲劳断裂的微观判断

疲劳断口的微观形貌不但为疲劳断裂的判断提供了可靠定性的判据，尤其当宏观的判据不足时，微观判据总是不可缺少的，才能准确判明断裂失效的模式和机制。而且可以为定量反推断裂条件、裂纹扩展速度等提供了数据。

1) 疲劳源区的微观分析　首先要确定疲劳源区的具体位置是表面还是亚表面，对于多源疲劳还需判明主源与次源。其次要分析源区的微观形貌特征。包括裂纹萌生处有无外物损伤痕迹，加工刀痕，磨损痕迹，腐蚀损伤及腐蚀产物，材质缺陷（包括晶界、夹杂物、第二相粒子）等。

2) 疲劳扩展区的微观分析　疲劳扩展区的微观分析包括对扩展第一阶段与第二阶段的微观形貌特征。由于第一阶段的范围较小，尤其要仔细观察其上有无疲劳条带、韧窝、台阶、二次裂纹以及断裂小刻面的微观形貌。对第二阶的微观分析主要是观察有无疲劳条带，疲劳条带的性质（包括区分晶体学延性与脆性条带，非晶体学延性与脆性条带），条带间距的变化规律等。搞清这些特征，对于分析疲劳断裂机制、裂纹扩展速度、载荷的性质等将起重要的作用。

3) 瞬断区微观特征分析　主要是观察韧窝的形态是等轴韧窝、撕裂韧窝还是剪切韧窝。搞清韧窝的形貌特征有利于判断引起疲劳断裂的载荷类型。

(3) 低周疲劳断裂的判断

疲劳断裂按应力（应变）大小可分为高周疲劳和低周疲劳。高周疲劳又称应力疲劳，其应力小于材料的屈服极限，断裂寿命一般大于 $10^4\sim10^5$ 周次；而低周疲劳又称应变疲劳，发生低周疲劳的零件所承受的循环应变已进入了塑性应变范围，低周疲劳的寿命一般小于 $10^4\sim10^6$ 周次。

1) 低周疲劳断裂宏观断口

① 具有多个疲劳源，源不是点源，而往往成为线源。源区的放射状棱线（疲劳一次台阶多），而且台阶的高度差大。

② 宏观的疲劳线和微观的疲劳条带间距加大，稳定扩展区的棱线（疲劳二次台阶）粗而短。

③ 瞬断区的面积所占比例大于、甚至远大于疲劳裂纹稳定扩展区的面积。

④ 与高周疲劳断口相比，整个断口高低不平。随着断裂循环数（N_f）的降低，断口形貌愈来愈接近静拉伸断裂断口。

2) 低周疲劳断裂微观断口　由于宏观塑性变形较大，静载断裂机理就会出现在疲劳断裂过程中，在断口上出现各种静载断裂所产生的断口形态。在一般情况下，当疲劳寿命从 $N_f<90$ 次时，断口上为细小的韧窝，没有疲劳条带出现；当 $N_f\geqslant300$ 次时，出现轮胎花样；当 $N_f>10^4$ 时，才出现疲劳条带，此时的条带间距较宽，可达 2~3 μm/周。

在高温疲劳中如果试验温度越过了“等强温度”时还会出现沿晶断裂。在切应力为主的疲劳中有时还可以看到轮胎花样。

(4) 腐蚀疲劳断裂

金属腐蚀疲劳是在交变应力和腐蚀介质联合作用下发生的破坏。由于周围介质、材料和受力状态三者共同作用的结果，腐蚀疲劳不仅使材料的疲劳寿命大幅度地降低，并使 $S-N$ 曲线没有极限平台。

和一般疲劳断裂一样，腐蚀疲劳的断口上也有源区、扩展区和瞬断区，但在细节上，腐蚀疲劳断口有其独特的特征，主要表现在如下几方面：

1) 断口低倍形貌呈现出明显的疲劳弧线；

2) 腐蚀疲劳断口的源区与疲劳扩展区一般均有腐蚀产物，通过微区成分分析，可以测定出腐蚀介质的组分及相对含量。但应当指出，疲劳断口上覆盖有腐蚀产物，并不一定就是腐蚀疲劳断裂。因为常规疲劳断裂后的断面上，亦有可能产生锈蚀。因此，断面上有腐蚀产物不是判定是否腐蚀疲劳断裂的惟一判据；

3) 腐蚀疲劳断裂一般均起源于表面腐蚀损伤处（包括点腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等），因此，大多数腐蚀疲劳断裂的源区可见到腐蚀损伤特征；

4) 腐蚀疲劳断裂扩展区具有某些较明显腐蚀特征，如腐蚀坑、泥纹花样等；

5) 腐蚀疲劳断裂的重要微观特征是穿晶解理脆性疲劳条带；

6) 在腐蚀疲劳断裂过程中，当腐蚀损伤占主导地位时，腐蚀疲劳断口呈现穿晶与沿晶混合型；

7) 当 $K_{max}>K_{ISCC}$，在频率很低的情况下，腐蚀疲劳断口呈现出穿晶解理与韧窝混合特征。

上述断裂特征并非在每一具体腐蚀疲劳断裂失效件上全部具备，对某一具体失效件是究竟具备上述特征的哪几项，随力学因素、环境因素、材质冶金因素而定。

(5) 热疲劳断裂的判断

零件在没有外加载荷的情况下，由于工作温度的反复变化而导致的开裂叫热疲劳。这种断裂是因为在温度交变的情况下，金属零件不能自由膨胀或收缩，或者由于冷热快速交变而造成零件内部的热应力交变的缘故。

对于有表面应力集中零件，热疲劳裂纹易产生于应变集中处；而对于光滑表面的零件，则易产生于温度高、温差大的部位，在这些部位首先产生多条微裂纹。热疲劳裂纹发展极不规则，呈跳跃式，忽宽忽窄。有时还会产生分支、二次裂纹和沿晶开裂。

热疲劳断口与机械疲劳断口在宏观上有相似之处，也可以分为三个区域，即裂纹起始区、扩展区和瞬时断裂区。其微观形貌为韧窝和疲劳条带。

热疲劳裂纹附近，显微硬度降低，这是由于高温氧化使靠近热疲劳裂纹两侧的材料产生合金元素贫化。

(6) 微动磨损疲劳的判断

微动磨损疲劳是由于微动磨损和外加交变应力共同作用引起的疲劳破坏。加各种联接件（铆钉联接、螺栓联接、销钉联接等）、片状弹簧、钢丝绳、万向节等零件的接合处，都易发生微动磨损疲劳。微动磨损疲劳使材料的疲劳寿命大幅度地降低，一般可降低30%~50%，甚至更低。

微动磨损疲劳的过程是微动磨损、氧化及腐蚀、交变应力三者综合作用的过程。微动磨损疲劳裂纹萌生于零件的微动磨损区与无微动磨损区之间的界面上，许多微裂纹有可能萌生于微动磨损所造成的表面损伤的边界，如皿状浅坑的边缘处或萌生于微动磨损形成的深坑边缘。如果没有微动磨损存在，此时零件所承受的交变载荷根本不足以使疲劳裂纹萌生。

微动磨损疲劳断口的宏观和微观形貌与纯机械疲劳断口完全一致，即整个断口宏观上可以分为疲劳源区、裂纹稳定扩展区和瞬断区，瞬断区的面积相对较小。在微观上可见到疲劳条带。

腐蚀产物往往进入并附着在断裂源区及初期扩展区的断口上，分析这些腐蚀产物的成分和结构有助于判断微动磨损疲劳失效。

微动磨损疲劳最为明显的断口特征是在断口的侧表面，即微动磨损面上有大量的微裂纹、表面金属掉块、磨蚀坑。

4.5 磨损失效的判断

相互接触的一对金属表面（摩擦副）相对运动时，表面金属不断发生损耗或产生残余塑变形，使金属表面状态和尺寸改变的现象称为磨损。磨损是零件表面失效的主要原因之一，它直接影响着机器的使用寿命。

一般认为，磨损的主要形式有五种：疲劳磨损、黏着磨损、磨料（粒）磨损、微动磨损和腐蚀磨损。

1）疲劳磨损的判断　表面疲劳磨损也称接触疲劳，是做相对运动的一对金属表面（摩擦副）在金属表面局部区域受到交变载荷的作用而产生的表面局部疲劳断裂。在齿轮表面、轴承表面、凸轮表面等均易产生疲劳磨损。

疲劳磨损引起表面金属小片脱落后，在金属表面形成一个麻坑，麻坑的深度多在几微米到几百微米之间。麻坑附近有明显的塑性变形痕迹，塑性变形中金属流动的方向与摩擦力的方向一致。在麻坑的前沿和坑的根部还有多处没有明显发展的表面疲劳微裂纹和二次微裂纹。

2）黏着磨损的判断　摩擦副相对运动时，接触点表面材料塑性变形、焊合、剪断而由一个表面转移到另一个表面并引起材料流失的现象称为黏着磨损。

黏着磨损的过程可描述为：摩擦表面相对滑动时发生黏着，黏着点被剪切和转移，然后再黏着、再剪切、转移，最后使摩擦表面破坏并形成磨屑。因此，黏着磨损的大小与黏着点的剪切位置有关。

黏着点的剪切强度 S_0 小于两个摩擦面材料的剪切强度 S_1 和 S_2 时，剪切位置位于黏着点上，表面转移的材料很少，这是轻微磨损。

黏着点的剪切强度 S_0 大于摩擦副中一个材料的剪切强度 S_1，小于另一个材料的剪切强度 S_2，剪切位置位于剪切强度小的材料 1 内部，材料 1 的微粒转移到材料 2 的摩擦面上，这是涂抹。

黏着点的剪切强度 S_0 大于两个摩擦副中任何一个材料的剪切强度，剪切位置一般多会发生在剪切强度较小的材料内，有时也会发生在剪切强度较大的材料内。由于黏着点强度大，使表面擦伤、划破，严重时局部出现明显的塑性变形和熔化现象，这称为胶合。表面黏着磨损进一步增加，使两个表面无法继续相对滑动，这称为咬死。

所以，黏着磨损有轻微磨损、涂抹、擦伤、胶合和咬死五种表现形式。

3）磨粒磨损的判断　摩擦副相对运动中，因硬的颗粒或硬的突出物摩擦表面而引起材料表面损伤或脱落的现象称为磨粒磨损，也叫磨料磨损。磨粒磨损占摩擦机械的损坏比例很大，有人估计可高达 50%。

当摩擦副滑动表面上有外来物硬质点侵入、或由于接触表面遭到划伤、或因接触表面疲劳脱落下金属氧化物碎块时，这些“磨粒”要么嵌入较软的金属表面，划伤相对应的表面，要么在摩擦面上，边滚动边滑动，同时划伤摩擦副的一对表面。

磨粒与金属表面相对运动可能形成压溃裂纹及剥落坑，经过多次反复就可能形成疲劳裂纹。

4）腐蚀磨损的判断　腐蚀磨损就是腐蚀和磨损同时起作用的一种磨损。摩擦相互作用表面，当它们在液体或气体的工作环境中或在润滑剂中工作时，它们之间就会发生化学或电化学反应，在表面形成腐蚀产物这些腐蚀产物常粘附不牢，在摩擦过程中被剥落下来，而新的表面又继续和介质发生反应，这种腐蚀和磨损的相互重复过程，称为腐蚀磨损。

腐蚀介质的性质不同、摩擦材料性质不同、介质作用在摩擦表面的状态不同时，腐蚀磨损的类型不同，程度差别也很大。

氧化磨损是普通的腐蚀磨损形式之一，也是腐蚀磨损程度最轻者。摩擦表面金属与环境中氧的结合形成氧化膜，若氧化膜是脆性的，在外加应力作用下，脆性氧化膜破碎、剥落或被磨掉重新裸露出的新鲜金属；一经氧化，新的磨损过程即开始。如此反复不止，在钢材表面生成一层红褐色氧化物（Fe_2O_3）或黑色氧化物（Fe_3O_4），在铝材表面会形成黑色氧化物（Al_2O_3），直至零件表面失效。

当摩擦表面产生局部塑性变形时，局部温度升高，氧化加速，氧化磨损加剧。

当摩擦表面在特定介质如酸、碱、盐、氢气氛下的腐蚀磨损下工作时，可能产生特定介质中的腐蚀磨损。

在酸性介质下工作的摩擦副，材料中的某些元素（如铅、镉）易与酸反应，在摩擦表面生成海绵状空洞，并在摩擦面相对滑动时，引起表面金属剥落。

在高浓度氢环境下工作的摩擦表面，表面吸氢并向内层扩散形成脆性的表层。在冲击（动载）作用下，沿脆化表面形成氢脆裂纹，其特征是在整个摩擦表面形成裂纹，并很快地形成大量的粉末状磨屑。

此外，冲蚀腐蚀是腐蚀磨损的一种特殊形式，主要是流体或是流体中的固体粒子对零件表面的冲刷和冲击导致材料的磨失。

5）微动磨损　当两个互相压紧的金属表面之间发生低幅振动时，就会出现微动磨损。它不是一种独立的磨损机制。它的出现往往是几种磨损机制相互作用的结果。例如微动磨损最开始可能是黏着磨损过程。当磨损颗粒被氧化后，也可能出现磨粒磨损。从这里也可以看出，腐蚀和氧化对于微动磨损有很大影响。

如果零件运行时，还存在微振载荷以及腐蚀环境，这会引起微动疲劳磨损，具体的判断见本章 4.4 节中的微动疲劳磨损判断。

编写：巩建鸣（南京工业大学）
涂善东（华东理工大学）



参考文献

1 肖纪美，曹楚南．材料腐蚀学原理．北京：化学工业出版社，2002

2 杨德钧，沈卓身．金属腐蚀学．北京：冶金工业出版社，1999

3 黄建中，左禹．材料的耐蚀性和腐蚀数据．北京：化学工业出版社，2003

4 曲敬信，汪泓宏．表面工程手册．北京：化学工业出版社，1998

5 翟金坤．金属的高温腐蚀．北京：北京航空航天大学出版社，1994

6 涂善东．高温结构完整性原理．北京：科学出版社，2003

7 朱日彰，何业东，齐慧滨．高温腐蚀及耐高温腐蚀材料．上海：上海科学技术出版社，1995

8 陈舜青，涂善东，巩建鸣．基于氧化层厚度评价炉管剩余寿命的技术．压力容器，2003，20（10）：7～10

9 Evans M. High – temperature oxidation and the prediction of creep life for 0.5Cr – 0.5Mo – 0.25V steel. J of Strain Anal, 2001, 36: 421～437

10 黄祥瑞．塑料防腐蚀应用：第一讲 塑料聚合物的腐蚀机理．腐蚀与防护，1997，18（6）：34～36

11 宋雪曙．非金属材料的腐蚀行为初探．防腐蚀工程，1990，6（2）：22～24

12 石淼森．耐磨耐蚀涂膜材料与技术．北京：化学工业出版社，2003

13 赵景茂，左禹，熊金平．碳钢在点蚀/缝隙腐蚀闭塞区模拟溶液中的腐蚀行为．中国腐蚀与防护学报，2002，22（4）：193～196

14 杨武等．金属的局部腐蚀．北京：化学工业出版社，1995

15 肖纪美．应力作用下的金属腐蚀．北京：化学工业出版社，1990

16 刘继华，李获，张佩芬．氢对 LC4 高强铝合金应力腐蚀断裂的影响．中国腐蚀与防护学报，2002，5：308～340

17 吴荫顺等．钛合金 TA7 在醇溶液中的应力腐蚀敏感性．北京科技大学学报，2003，1：40～44

18 Parkins R N, Singh P M. Stress corrosion crack coalescence. Corrosion, 1990, 46: 485～499

19 乔利杰，王燕斌，褚武扬．应力腐蚀机理．北京：科学出版社，1993

20 Sui G, Heys G B, Congleton J. Mechanism of PWSCC of Alloy 600 and Alloy 690. presented at ICG – EAC 1997 Meeting, April 6 – 9, 1997, Bristol UK

21 吕战鹏，杨武．遭受应力腐蚀开裂的设备寿命预测技术．腐蚀科学与防护技术，1999，11：57～64

22 吴荫顺，谢建辉．氯化物溶液中不锈钢腐蚀疲劳裂纹初始萌生的过程机理．腐蚀科学与防护技术，1999，11：24～31

23 李晓刚．高温高压氢腐蚀研究回顾与展望．石油化工腐蚀与防护，2000，17（2）：1～5

24 李金桂等．防腐蚀表面工程技术．北京：化学工业出版社，2003

25 Bühler H E, Wüstenberg D. 合理的防腐蚀设计．赵克清译．北京：化学工业出版社，1990

26 吕华．常减压蒸馏装置工艺防腐蚀技术进展．腐蚀与防护，2000，7：313～315

27 张天胜．缓蚀剂．北京：化学工业出版社，2002

28 何新快，陈白珍，张钦发．缓蚀剂的研究现状与展望．材料保护，2003，8：1～3

29 Andreev N N, Kuznetsov Yu I. Volatile Inhibitors for CO_2 Corrosion. NACE International, House Texas, 1998, 241

30 张秋禹等．气相缓蚀剂研究进展．化工进展，2002，9：639～643

31 周晓湘，刘建平．酸洗缓蚀剂的应用研究现状及发展趋势．工业水处理，2002，1：16～19

32 张玉福，冯斌．国内酸洗缓蚀剂研制及应用．湖南电力，2000，1：1～3

33 徐泽远，贾鹏林．缓蚀剂．炼油设计，2001，2：57～60

34 于萍，罗运柏．有机铜缓蚀剂研究现状与进展．化学清洗，1999，2：31～335

35 姚思童等．铜缓蚀剂的研究及发展现状．沈阳工业大学学报，2000，2：173～175

36 余存烨．铝的缓蚀剂（上）．化学清洗，1997，3：46～49；余存烨．铝的缓蚀剂（下）．化学清洗，1997，4：28～32；

37 顾志忙等．铝的缓蚀剂研究进展．化学清洗，1997，1：31～32

38 卢燕平．金属表面防蚀处理．北京：冶金工业出版社，1995

39 张炜．浅谈钢（材）的表面合金化技术．唐钢科技，1996，1：29～32

40 李智等．激光表面合金化工艺进展．材料科学与工程，1999，2：81～84

41 张小平等．超音速喷涂表面合金化的研究．太原重型机械学院学报，2002，4：289～292

42 章葆澄．电镀工艺学．北京：北京航空航天大学出版社，1993

43 朱祖芳．铝合金化学转化处理技术的进展及工业应用．材料保护，2003，3：1～4

44 任玉兰，宋继武．网状混合金属氧化物阳极在大型储罐阴极保护中的应用．腐蚀科学与防护技术，2001，13（21）：505～508

45 卢锦堂等．无铬钝化的研究进展．材料保护，1999，3：24～26

46 Wirtz G P, Brown S D, Kriven W M. Ceramic coating by anodic spark deposition. Materials and Manufacturing Processes, 1991, 6（1）：87

47 崔昌军，彭乔．铝及铝合金的阳极氧化研究综述．全面腐蚀控制，2002，6：12～17

48 王艳芝．铝及其合金阳极氧化技术研究的进展．材料保护，2001，9：22～23

49 张允诚，胡如南，向荣．电镀手册．北京：国防工业出版社，1997

50 李宁，屠振密．化学镀实用技术．北京：化学工业出版社，2003

51 姜晓霞，沈伟．化学镀理论及实践．北京：国防工业出版社，2001

52 张平海等．QH—90 室温自硫化丁基橡胶衬里技术及应

用. 大化科技, 2001, 3: 48、49
53 陈娟. 铝材氧化-电泳混凝土构筑物的玻璃钢衬里防护. 材料保护, 2002, 6: 39～41
54 杨明平等. 环氧玻璃钢衬里防腐蚀. 材料保护, 2001, 9: 35～36
55 汪萍. 聚四氟乙烯防腐衬里的生产和应用技术. 工程塑料应用, 2001, 6: 23～26
56 朱逢吾. 晶体表面结构. 材料表面与界面 (李恒德, 肖纪美编). 北京: 清华大学出版社, 1990
57 Bhushan B. Principles and Applications of Tribology, New York: John Wiley & Sons, 1999
58 ASTM, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, ASTM Designation G 40 – 95, Philadelphia: ASTM, 1995
59 H. 米格兰比. 材料的塑性变形与断裂. 北京: 机械工业出版社, 1998
60 Krim J. Friction at the Atomic Scale, Scientific American, 1996, 275: 74～80
61 Bhushan B. Nanoscale tribophysics and tribomechanics, Wear, 1999, 225～229; 465～492
62 Wang J, Rose K C, Lieber C M. Load – Independent Friction: MoO_3 Nanocrystal Lubricants, J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 8405～8409
63 Müser M H, Wenning L, Robbins M O. Simple microscopic theory of Amontons' s laws for static friction. Phys. Rev. Lett. 2001, 86: 1295～1298
64 Gerde E, Marder M. Friction and Fracture, Nature, 2001, 413: 285～288
65 Kessler D A. Surface physics: A new crack at friction, Nature, 2001, 413: 260～261
66 Zhang L C, Johnson K L, Cheong W C D. A molecular dynamics study of scale effects on the friction of single – asperity contacts, Tribology Letters, 2001, 10 (1–2): 23～28
67 Rainforth W M. The Sliding Wear of Ceramics. Ceramics International, 1996, 22: 365～372
68 温诗铸. 世纪回顾与展望 – 摩擦学研究的发展趋势. 机械工程学报, 2000, 36 (2): 1～6
69 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性. 北京: 清华大学出版社, 1993
70 全永昕. 工程摩擦学原理. 杭州: 浙江大学出版社, 1994
71 Ludema K C. Mechanism – based modeling of friction and wear. Wear. 1996, 200 (1–2): 1～7
72 李金桂. 现代表面工程设计手册. 北京: 国防工业出版社, 2000
73 Standard terminology related to erosion and wear, Annual Book of Standards, Vol. 3. 02, Philadelphia: ASTM, 1993
74 Bhushan B, Gupta B K. Handbook of tribology. New York: McGRAW – HILL, INC. 1991
75 王成焘. 现代机械设计: 思想与方法. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1999
76 李国英. 表面工程手册. 北京: 机械工业出版社, 1998
77 Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995
78 郑林庆. 摩擦学原理. 北京: 高等教育出版社, 1994
79 Blau P J. Fifty years of research on the wear of metals. Tribology International, 1997, 30 (5): 321～331
80 葛中民, 侯虞铿, 温诗铸. 耐磨损设计. 北京: 机械工业出版社, 1991
81 晋芳伟. 超低温处理改善高速钢刀具性能及机理研究, 新技术新工艺, 1999, 15 (2): 22～24
82 安丽丽, 李钢, 李士燕. 深冷处理对 W6Mo5Cr4V2 钢强度和冲击磨损性能影响的研究. 理化检验. 物理分册, 2002, 38 (7): 283～285
83 Singh P J, Guha B, Achar D R G. Fatigue life improvement of AISI 304L cruciform welded joints by cryogenic treatment. Engineering failure analysis, 2003, 10 (1): 1～12
84 温诗铸. 摩擦学原理. 北京: 清华大学出版社, 1996
85 王启义. 中国机械设计大典. 南昌: 江西科学技术出版社, 2002
86 周仲荣, Leo Vincent. 微动磨损. 北京: 科学出版社, 2002
87 Xu G Z, Liu J J, Zhou Z R, Wu X L. The fretting wear – resistant – properties of steel with ion – sulphuration + shot – peening and shot – peening + ionsulphuration duplex treatments, Tribology International, 2001, 34: 1～6
88 Beard J. Palliative for fretting fatigue. Fretting Fatigue, ESIS Vol. 18. Eds. R B Waterhouse, T C Lindley, London: Machanical Engineering Publications, 1994: 419～436
89 宋宏文, 刘继光. 纳米涂层的应用及进展. 机械, 2002, 29 (4): 69～71
90 李炜, 代明江. 纳米涂层应用及主要制备方法. 腐蚀与防护, 2003, 24 (5): 197～200
91 林文松, 李培耀等. 纳米涂层的研究现状与展望. 材料保护, 2003, 36 (7): 1～3
92 Hertzberg R W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, 4th Ed., New York: John Wiley & Sons, 1996.
93 Hollmann M, Bretschneider J, Holste C. Dislocation Structure and Strain Localisation in Nickel Single Crystals Cyclically Deformed at 77 K. Cryst. Res. Technol., 2000, 35: 479～492
94 Nakai Y, Fukuhara S, Ohnishi K. Observation of fatigue damage in structural steel by scanning atomic – force microscopy. Int J of Fatigue, 1997, 19, Supp. 1: S223～S236
95 Nakai Y. Evaluation of Fatigue Damage and Fatigue Crack Initiation Process by Means of Atomic – Force Microscopy. Materials Science Research International, 2001, 7 (2): 1～9
96 Chaboche J L. On some modifications of kinematic hardening to improve the description of ratchetting effects. International Journal of Plasticity, 1991, 7: 661～678
97 Ohno N, Wang J D. Kinimatic hardening rules with critical state of dynamic recovery, Part I: Formulation and basic features for ratchetting behavior, Part II: Application to experiments of ratchetting behavior.. International Journal of Plasticity, 1993, 9 (3): 375～403
98 Jiang Y Y, Sehitoglu H. Cyclic Ratchetting of 1070 Steel under Multiaxial Stress States. International Journal of Plasticity, 1994, 10 (5): 579～608
99 Jiang Y Y, Sehitoglu H. Multiaxial cyclic ratchetting under multiple steps loading. International Journal of Plasticity, 1994, 10: 849～870
100 Chen X, Jiao R. Modified kinematic hardening rule for multiaxial ratcheting prediction. International Journal of Plasticity, 2003. 20: 871～898
101 Llorca J, Needleman A, Suresh S. Bauschinger effect in whisker – reinforced metal – matrix composites. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24 (7): 1203～1208
102 White C S, Bronkhorst C A, Anand L. Improved isotropic – kinematic hardening model for moderate deformation metal



plasticity. Mechanics of Materials, 1990, 10 (1-2): 127~147

103 Hassan T, Zhu Y, Matzen V C. Improved ratcheting analysis of piping components. International Journal of Pressure Vessel and Piping, 1998, 75: 643~652

104 Ekh M, Johansson A, Thorberntsson H, Josefson B L. Models for cyclic ratcheting plasticity - integration and calibration. Journal of Engineering Matererials and Technology Trans. ASME, 2000, 122: 49~55

105 Heinz A, Neumann P. Crack initiation during high cycle fatigue of an austenitic steel. Acta Metall. Mater. 1990, 18: 1933~1940

106 Ritchie R O. Mechanisms of fatigue - crack propagation in ductile and brittle solids, International Journal of Fracture 1999, 100: 55~83

107 邓增杰,周敬恩.工程材料的断裂与疲劳.北京:机械工业出版社,1995

108 Murakami Y, Endo M. Effects of defects, inclusions and inhomogeneities on fatigue strength. Int. J. Fatigue, 1994, 16: 163~182

109 Mcclung R C, Chan K S, Hudak JR S J, Davidson D L. Behaviour of small fatigue cracks, In: Fatigue and Fracture, ASM Handbook, Volume 19, NewYork: ASM, 1996, 153~158

110 McDOWELL D L. Basic issues in the mechanics of high cycle metal fatigue. Int. J. Fracture, 1996, 80: 103~145

111 Blochwitz C, Richter R. Plastic strain amplitude dependent surface path of microstructurally short fatigue cracks in face-centred cubic metals. Mater. Sci. Engng A 1999, 267: 120~129

112 Zhao Y X, Wang J N, Gao Q. Statistical evolution of small fatigue crack in 1Cr18Ni9Ti weld metal. Theor. Appl. Fract. Mech., 1999, 32 (1): 55~64

113 Zhao Y X, Gao Q, Wang J N. The evolution of short fatigue crack lengths and density: two approaches. Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 2000, 23 (11): 929~941

114 Zhao Y X. Size evolution of the surface short fatigue cracks of 1Cr18Ni9Ti pipe - weld metal with a local viewpoint. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 344 (1-2): 229~239

115 Blochwitz C. Microcrack propagation in fatigued f. c. c. monocrystals - 2. Crack faces and crack front shapes. Mater. Sci. Engng A, 1991, 141: 49~54

116 Miller K J. Materials science perspective of metal fatigue resistance. Mater. Sci. Technol., 1993, 9: 453~462

117 Miller K J. The three thresholds for fatigue crack propagation, In: Fatigue and Fracture Mechanics, Piacsik R S, Newman J C, Dowling N E, Eds., ASTM STP 1296, Philadelphia: ASTM, 1997, 267~285

118 Vašek A, Polák J. Low Cycle Fatigue Damage Accumulation in Armco-iron, Fatigue Fract. Engng Mater. Struct. 1991, 14: 193~204

119 Bataille A, Magnin T. Surface damage accumulation in low-cycle fatigue - physical analysis and numerical modelling, Acta Metall. Mater., 1994, 42: 3817~3825

120 Stólarz J. Multicracking in low cycle fatigue - a surface phenomenon. Mater. Sci. Engng A. 1997, 234-236: 861~864

121 Obrtlík K, Polák J, Vašek A. Short Fatigue Crack Behaviour in 316L Stainless Steel. Int. J. Fatigue. 1997, 19: 471~475

122 Polák J. Fatigue - cyclic behaviour. In: Advances in Mechanical Behaviour, Plasticity and Damage, EUROMAT 2000, D. Miannay, P. Costa, D. Francois, A. Pineau, Eds., Vol. 1., Amsterdam: Elsevier, 2000, 29~40

123 周洋,詹国栋,张以增.陶瓷材料疲劳特性的研究进展.1994, 16 (2): 58~62

124 石德珂,金志浩.材料力学性能.西安:西安交通大学出版社,1998

125 Liu S Y, Chen I W. Fatigue Deformation Mechanisms of Zirconia Ceramics. J Am Ceram Soc. 1992, 75 (5): 1191~1204

126 Ritchie R O, Dauskardt R H. Cyclic Fatigue of Ceramics: A Fracture Mechanics Approach to Subcritical Crack Growth and Life Prediction. J Ceram Soc Japan, 1991, 99: 1047~1062

127 Lathabai S, Rodel J, Lawn B R. Cyclic Fatigue from Frictional Degradation at Bridging Grains in Alumina. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (6): 1343~1348

128 Steffen A A. Cyclic Fatigue Propagation in Ceramics: Long and Small Crack Behavor. In Kitagawa H ed. Fatigue 90. Proceedings of the Fourth Int Conf on Fatigue and Fatigue Threshold. Birmingham UK, Materials and Component Engineering Pub Ltd. 1990; 745~752

129 Dauskardt R H, Marshall D B, Ritchie R O. Cyclic Fatigue Crack Propagation in Magnesia - Partially - Stabilized Zirconia Ceramics. J Am Ceram Soc, 1990, 73: 893~903

130 Kramer E J. Microscopic and molecuar fundamentals of Crazing. In Advances in Polymer Science (ed H H Kausch), Vol. 91/92, pp. 1~56, Berlin: Springer-Verlag, 1998

131 Suresh S. Fatigue of Materials, Cambridge University Press, 1991

132 王荣.金属材料的腐蚀疲劳.西安:西北工业大学出版社,2001

133 蒋祖国主编.飞机结构腐蚀疲劳.北京:航空工业出版社,1991

134 吴剑.不锈钢的腐蚀破坏与防蚀技术.腐蚀与防护,1998, 18 (6): 277~279

135 路民旭,郑修麟,秦熊浦.腐蚀疲劳力学-化学模型研究进展.中国腐蚀与防护学报,1991, 11 (3): 197~208

136 Sih G C, Tu S T. Why, where and when it becomes necessary to consider chemical reaction effect in mechanics. Structural Integrity and Materials Ageing, eds Sih G C, Tu S T, Wang Z D. Shanghai: ECUST press, 2003, 1~18

137 王学颜.结构疲劳强度设计与失效分析.北京:机械工业出版社,1992

138 Zhou C Y, Zhao J P, Yu X C. et al. The Quantitative Analysis of Enviromental Accelerating Factor to Corrosion Fatigue Crack Growth Rate, Proc. Tenth International Conference on Pressure Vessel Technology, Vienna, Austria, July 7-10, 2003: 381~387

139 Harlow D G, Wei R P. Probability approach for corrosion and corrosion fatigue life. AIAA J 1994; 32 (10): 2073~2079

140 Zhang R, Mahadevan S. Reliability - based reassessment of corrosion fatigue life. Struct Safety. 2001; 23: 77~91

141 Halford G R. Evolution of Creep - fatigue Life Prediction Models. In Creep, Fatigue Interaction at High Temperature. ASME AD, 1991. 21: 43~57

142 American Society of Mechanical Engineers. Boiler and Pressure Vessel Code, Section III, Subsection NH Class 1. New York: ASME, 1998 (previously ASME Code Case N-47)

143 Nuclear Electric plc. An Assessment Procedure for the High



Temperature Response of Structures, Procedure R5 Issue. UK, 1997

144 Lemaitre L, Chaboche J L. Mechanics of Solid Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1990

145 Zamrik SY, Mirdamadi M, Davis D C. Ductility Exhaustion Criterion for Biaxial Fatigue – Creep Interaction in Type 316SS at 1150F (621C). ASME – PVP Vol. 290, 1994. 107 ~ 134

146 Manjoine M J. Simplified Methods for Creep Fatigue Damage Evaluations and the Application to Life Extension. Final Report to PVRC Committee on Elevated Tempeature Design. ASME, 1993

147 Penny R K, Marriot D L. Design for Creep, 2nd edition. London: McGraw – Hill, 1995

148 吕宝桐，李涛，郑修麟. 16Mn钢低温疲劳裂纹扩展速率的预测. 机械工程学报，1994，30（sup）：54 ~ 59

149 Vogt J B, Foct J, Regnard C. Low – temperature fatigue of 316L and 316LN austenitic stainless steels, Metallurgical Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 1991, 22A (10): 2385 ~ 2392

150 IlzhÖfer B, Müller O, Häußler P, et al. Shape Optimization Based on Parameters from Lifetime Prediction, NAFEMS Seminar: Fatigue Analysis, November 8 – 9, 2000, Wiesbaden, Germany

151 林晓斌. 一套完整的疲劳分析设计测试管理系统 nSoft. 中国机械工程，1998，9（11）：8 ~ 11

152 Heyes P J. 基于有限元的疲劳设计分析系统 MSC/FATIGUE. 林晓斌译. 中国机械工程，1998，9（11）：12 ~ 16

153 朱宝田. 汽轮机叶片表面状况对疲劳寿命的影响. 上海汽轮机，2000，1：1 ~ 11

154 关志东. 钉孔挤压或干涉配合强化后元件疲劳寿命的一种可靠性分析方法，北京航空航天大学学报，1994，20（2）：137 ~ 141

155 Zhang X, Wang Z. Fatigue life improvement in fatigue – aged fastener holes using the cold expansion technique. International Journal of Fatigue, 2003, 25 (9 – 11): 1249 ~ 1257

156 徐滨士，韩文政，姜厚温. 立竿见影的喷丸强化技术. 中国表面工程，2000，48（3）：46 ~ 48

157 李眉娟，胡海云，邢修三. 多晶体金属疲劳寿命随晶粒尺寸变化的理论研究. 物理学报，2003，52（8）：1 ~ 4

158 Weiner M. People in finishing: shot peening, Metal finishing, May, 41 ~ 43, 1995

159 倪红芳. 喷丸对304不锈钢焊接接头应力腐蚀开裂影响的研究，［硕士学位论文］. 南京：南京工业大学，2004

160 倪兆荣，盛继生，吴雄彪，郑一平. 喷丸处理对汽车变速箱齿轮疲劳强度影响的研究. 机械传动，2003，27（1）：39 ~ 41

161 唐辉. 喷丸处理在提高某些核设备寿命方面的应用. 核技术，1998，21（7）：445 ~ 448

162 Tao N, Sui M, Lu J, et al., Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening, Nanostructured Mater., 1999, 11 (4): 433 ~ 440

163 Liu G, Wang S, Lou X, et al., Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high – energy shot peening, Scripta Mater., 2001, 44 (8/9): 1791 ~ 1795

164 Ni Z, Wang X, Wang J, Wu E. Characterization of the phase transformation in a nanostructured surface layer of 304 stainless steel induced by high – energy shot peening, Physica B, 2003, 334: 221 ~ 228

165 Liu G, Lu J, Lu K. Surface nanocrystallization of 316L stainless steel induced by ultrasonic shot peening, Materials Science and Engineering, 2000, A286: 91 ~ 95

166 李东，陈怀宁，刘刚等. SS400钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响. 焊接学报，2002，23（2）：18 ~ 21

167 温爱玲，陈春焕，郑德有等. 高能喷丸表面纳米化对工业纯钛组织性能的影响. 表面技术，2003，32（3）：16 ~ 18

168 王珉. 抗疲劳制造原理与技术. 南京：江苏科学技术出版社，1999

169 Peyre P, Merrien P, Lienrade H P, et al. Renforcement D'alliages D'aluminum Moule's Par Ondes de Choclaser. Materiaux and Techniques. 1993, 6 – 7: 7 ~ 12

170 Vaccari J A. Laser Shocking Extends Fatigue Life. American Machinist. 1992, 7: 62 ~ 64

171 张光钧. 激光热处理的现状及发展. 金属热处理. 2000，（1）：6 ~ 11

172 张永康，张淑仪，唐亚新等. 抗疲劳断裂的激光冲击强化技术研究. 中国科学辑，1997，27（1）：28 ~ 34

173 郭大浩，吴鸿兴，王声波等. 激光冲击强化机理研究. 中国科学E辑，1999，29（3）：

174 Saif Q, Pelletier J M; Jobez S. Improvement of the thermal fatigue lifetime of plasma sprayed coatings by laser treatment, Key Engineering Materials, 1990, 46 – 47: 331 ~ 343

175 Ding P, Liu J; Shi G, et al. Laser surface alloying of a low alloy steel with cobalt. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 58 (1): 131 ~ 135

176 Jiang, W, Molian, P. Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO2 laser for improved life of die – casting dies, Surface and Coatings Technology, 2001, 135 (2 – 3): 139 ~ 149

177 Rao G R, Lee E H, Boatner L A, et al. Multiple ion implantation effects on hardness and fatigue properties of Fe – 13Cr – 15Ni alloys. Journal of Nuclear Materials, 1992, 191 – 94 (B): 748 ~ 753

178 王茗，史庆南，陈勇军. 离子注入材料表面改性的研究进展. 云南冶金. 2003，32（2）：54 ~ 56

179 王春生，韩海军，陈立滨. 离子注入对高温合金蠕变/疲劳特性的影响及寿命预测. 新技术新工艺，2001，（3）：39 ~ 41

180 Tjong S C. Modification of fatigue and creep properties of ferritic stainless alloys using plama immersion ion implantation, Materials Science Forum, 2003, 426 – 432 (3): 2497 ~ 2502

181 Lavrentiev V I, Pogrebnjak A D. High – dose ion implantation into metals. Surface and Coatings Technology, 1998, 99 (1 – 2): 24 ~ 32

182 王毓麟，王淑霞，贾伟. 镀铬对0Cr13Ni4Mo钢疲劳强度的影响. 兵器材料科学与工程，2002，25（2）：49 ~ 52

183 刘飞华，沈卓身，许维源. 电镀镍层对金属封装外引线弯曲疲劳性能的影响. 电子元件与材料. 2002，21（11）：22 ~ 24

184 Survilience S. Effect of MoO2 and TiO2 on Electrodeposition and Properties of Chromium Coating. Surface and Coating Technology, 2001, 137: 230 ~ 234

185 Shrestha N K. Composite Coatings of Nickle and Ceramic Par-



ticles Prepared in Two Steps. Surface and Coating Technology, 2001, 140: 175~181

186 黄新民，吴玉程，郑玉春．纳米颗粒对复合镀层性能的影响．兵器材料科学与工程，1999，22（6）：11~13

187 蒋斌，丁培道，徐滨士等．电刷镀纳米复合镀层的接触疲劳性能研究．表面技术，2002．31（5）：16~18

188 黄华樑，蒙必胜．表面合金涂层提高钢齿轮抗点蚀性能的研究．中国表面工程，2004，47（2）：33~37

189 李小周，黄华樑，温芳．涂镀合金层的合金铸铁齿轮的接触疲劳强度研究．中国表面工程，2002，56（3）：36~39

190 Okazaki M., Hiura T., Suzuki T. Effect of Local Cellular Transformation On Fatigue Crack Growth in CMSX-4 and -2 at High Temperature, Superalloy 2000, ed. T. Pollock, 2000, 505~514

191 Okazaki M, Ohtera I, Harada Y. A Possibility of "Damage Recovery Coating" for a Single Crystal Ni-Based Superalloy with Local Cellular Microstructure. 全国第八届高温材料强度学术研讨会论文集，A卷，2003，1~15

192 哈里·科林斯，特雷弗·平齐．人人应知的技术．南京：江苏人民出版社．2000

193 Brooks C R, Choudlury A. Failure analysis of engineering materials. New York: McGraw-Hill Companies, Inc, 2002

194 吴连生．失效分析技术及其应用．理化检验-物理分册，1995，31（3），56~60

195 涂铭旌，鄢文彬．机械零件失效分析与预防．北京：高等教育出版社，1993

196 钟群鹏．失效分析基础．北京：北京航空航天大学出版社，1995

197 Viswanathan R, Foulds J. Accelerated stress rupture testing for creep life prediction - its value and limitation. ASME Trans J Pres Ves Tech, 1998, 120: 105~115

198 Halmshaw R. Industrial Radiology: Theory and practice, 2nd Edition, London: Chapman & Hall, 1995

199 Pellionisz P, Szucs P. Acoustic emission monitoring of pressure vessels. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 1993, 55 (2): 287~294

200 Holroyd T J, Randall N. Use of acoustic emission for machine condition monitoring. British Journal of Non-Destructive Testing, 1993, 35 (2): 75~78

201 SINTAP. Structure integrity assessment procedure for European industry project BE 95-1426. Final procedure, British Steel Report, Rotherham, 1999

202 R6 Assessment of the intergrity of structures containing defects, Procedure R6-Review 4. Gloucester: Nuclear Electric Ltd, 2000

203 British Standards BS 7910: 1999, Guide to methods of assessing the acceptability of flaws in fusion welded structure. London: BSI, 1999

204 Xuan F Z, Tu S T, Wang Z D. Safety assessment method for defective structures in creep regime. Structural Integrity & Materials Aging. Shanghai: ECUST press, 2003, 119~128

205 Ainsworth R A, Hooton D G, Green D. failure assessment diagram for high temperature defect assessment. Eng Fract Mech, 1999, 62 (1): 95~109

206 Abhay K, Jha V, Diwakar K. Sreekumar. Stress corrosion cracking of stainless steel bellows of satellite launch vehicle propellant tank assembly. Engineering Failure Analysis, 2003, 10: 699~709





第 3 篇

表面覆层形成与结合机理

主　编　徐滨士　朱绍华
编　写　徐滨士　朱绍华
审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章　表面与覆层界面结合概述

在表面工程技术中，表面涂覆占有极为重要的位置。对于覆层的形成及其与基体结合机理的研究是表面工程理论研究中的一个极为重要的组成部分。由于覆层的形成过程及覆层与基体的界面行为直接决定着覆层的结合性能与使用效果，因而对其进行深入研究是优化覆层的成分、结构和工艺方法，从而获得满足服役要求的优质覆层的前提条件与基础工作。表面涂覆技术涉及多种学科门类，对不同覆层的形成和结合机理的研究主要依赖于相应学科理论和先进技术手段的应用和发展，而且不同涂覆技术的研究深度也很不一致，不少问题尚在探讨中。本篇仅对工程中较为常用的几类覆层的形成与结合机理加以简单介绍。

1　表面与界面概述

在不均匀体系中至少存在有两个性质不同的相，各相并存必然有界面。两相之间的界面不是一个几何曲面，而是一个具有一定厚度和复杂结构的准三维区域。可以认为界面是由一个相到另一个相的过渡区域。常把界面区域作为另一个相来处理，称为界面相或界面区。所谓表面实际上就是两相之间的界面。习惯上，常把气-固、气-液界面称为表面，而固-液、液-液、固-固之间的过渡区域称为界面。

界面（表面）现象在自然界中随处可见，从大脑皮层的信息交换、植物叶片的光和作用，到日常生活中的洗涤，印染、空气净化、水处理，无不充斥着各种各样的界面过程。表面工程研究的界面问题，主要包括所用表面工程材料（如各种合金、陶瓷、高分子材料、复合材料、镀液、涂料、胶黏剂、活性剂等）在涂层制备和表面改性中的界面行为，材料表面在使用环境中的腐蚀、磨损等失效现象和机理。对于表面涂覆技术，则侧重于研究覆层的形成与结合机理。它涉及到覆层制备中的各种物理化学现象，包括金属材料的熔化结晶（或非晶化）、熔融合金化过程，电极过程，晶体结构和缺陷，相变及塑性变形，覆层形成中的化学和电化学反应，高分子材料的固化反应，覆层成分、组织结构与性能的关系等。

1.1　固体的表面

在以往很长的一段时间里，人们总是把固体的表面和体内看成是完全相同的，但后来发现固体表面的结构和性质在很多方面与体内有着较大差异。比如晶体内部的三维平移对称性在晶体表面消失了。所以，固体表面是晶体三维周期结构与真空之间的过渡区域。这种表面实际上是理想表面，此外还有清洁表面、实际表面等。

（1）理想表面

理想晶体表面是一种理论上的结构完整的二维点阵平面。它忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响，忽略了表面原子的热运动、热扩散、热缺陷及外界对表面的物理-化学作用。这就是说，作为半无限的体内的原子的位置及其结构的周期性，与原来无限的晶体完全一样。

同三维晶体结构一样，由二维晶格结构描述理想晶体对于认识晶体的性质也具有重要意义。二维晶格结构只可能存在5种布喇菲格子、9种点群和17种二维空间群。

（2）清洁表面

相对于受污染表面而言，当表面吸附物浓度在单分子覆盖层1%量级时，该表面一般称为清洁表面。理想表面是不存在的，而清洁表面是可以获得的，而且随着技术的进步可不断提高其清洁的程度。通常，清洁表面必须在大约 10^{-10} Pa及以下的超真空室内采用高温热处理、离子轰击退火、真空解理、真空沉积、外延、热蚀、场效应蒸发等方法才能实现。

由于表面处原子排列突然发生中断，表面原子配位数减少，相当一部分结合键被割断，因此表面原子将偏离点阵的平衡位置而处于能量较高的状态。晶体的表面能可理解为单位界面面积的自由能增量，一般多以表面张力表示。与晶体中的原子键合状态相比，由于晶体表面原子的部分结合键被割断，故其表面能可用形成单位新表面所割断的结合键数目近似表达，即

$$表面能\ \gamma=\left[\frac{被割断的结合键数目}{形成单位新表面}\right]\times[能量/每个键]$$

由于各晶面原子排列的密度不同，因而当以不同晶面作为其外表面时，其表面能存在一定差别，即晶体表面能具有各向异性的特点。为了降低表面能，晶体往往以原子密度最大的晶面组成其表面。

为减小表面能，使系统稳定，表面的原子必须进行调整。调整方式可以是自行的，使表面处的原子排列与内部有明显不同；也可靠外来因素，如吸附杂质，生成新相等。几种清洁表面的结构示意图见图3.1-1。其中

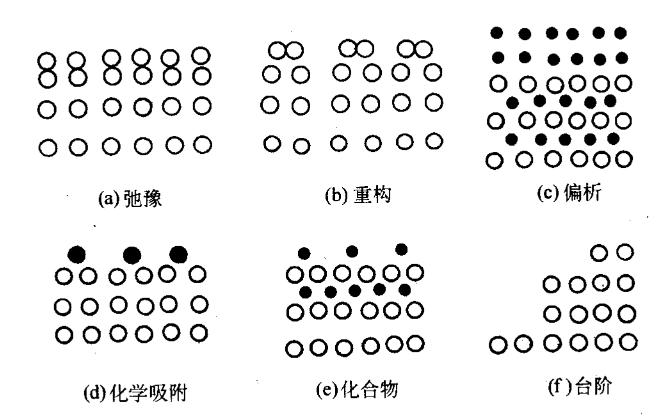


图3.1-1　几种清洁表面结构示意图

1）清洁表面的原子排列

① 弛豫　表面弛豫现象表现在晶体结构基本相同，但点阵参数略有差异，特别是在表面及其下少数几个原子层间距的变化上，即法向弛豫（图3.1-1a）。弛豫涉及的几个原子层中，每一层间的相对膨胀或压缩可能是不同的，而且离体内越远变化越显著。对于多元素合金，在同一层上几种元素的膨胀和压缩情况也可能不相同。

② 重构　重构是指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内，但垂直方向上的层间距与体内相同。由于表面弛豫仅是表面层晶格不大的畸变（通常为1%左右，少数如Mo、W、Al、Ag等能到3%），而表面重构能使表面结构发生质的变化，因而在许多情况下，表面重构在降低表面能方面比表面弛豫要有效得多。最常见的表面重构有两种类型，一种是缺列型重构，一种是重组型重构（图3.1-1b）。

缺列型重构是表面周期性地缺失原子列造成的超结构（表面超结构是指表面层二维晶胞基矢成整数倍扩大的结构状态）。洁净的面心立方金属铱、铂、金、钯等{110}表面上的（1×2）型超结构是最典型的缺列型重构的例子，这时晶体{110}表面上的原子列每隔一列即缺失一列。



重组型重构并不减少表面的原子数，但却显著地改变表面的原子排列方式。重组型重构常发生在共价键晶体或有较强共价键成分的混合键晶体中。重组型重构常会同时伴有表面弛豫而进一步降低能量。

2）清洁表面的缺陷　上述清洁表面是一个原子级的平整表面，称完整表面。完整表面是一种热力学不稳定状态，因而清洁表面必然存在不同类型的表面缺陷。

① 台阶　表面分析结果证实，许多单晶体的表面实际上不是原子级的平坦，而是表面上有平台（Terrace）、台阶（Ledge或Step）和扭折（Kink），图3.1-2是以这三个词第1个字母组合的TLK模型。

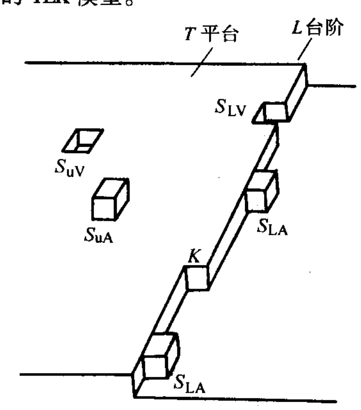


图3.1-2　TLK表面模型

L—台阶；T—平台；K—台阶处的扭折；
S_{uV}—表面空位；S_{LV}—台阶处空位；
S_{uA}—表面上自吸附原子；S_{LA}—台阶处自吸附原子

已在实验中观察到，解理面上有台阶，退火后的清洁表面也有台阶。例如完整解理的云母表面存在着2～100 nm，甚至200 nm的不同高度的台阶。高Miller指数的表面，从原子尺度看是不平整的，它们比低Miller指数的面有更多的缺陷，因而具有较高的表面能，活动能力大，稳定性差。TLK表面的台阶和扭折对晶体生长、气体吸附和反应速度等影响极大。实验发现，在硅的解理面上，台阶密度高时，黏附系数（碰撞到表面上的分子被黏附的几率）明显增加。在台阶上，有时局部电场强度能达到0.3～0.7 V/0.1 nm，所以台阶和扭折是催化和固相反应的活化中心。台阶、扭折处的局部场会使其临近的分子极化，也可能使它们裂解。

② 点缺陷　在平台上可能存在各种点缺陷，最为普遍的就是吸附（或偏析）的外来杂质原子（有些资料将表面吸附、表面偏析及表面化学反应等列入实际表面或技术表面）。由于表面原子的活动能力较体内大，形成点缺陷的能量小，因此表面上热平衡点缺陷浓度远大于体内。表面上的正负离子空位对、空位团簇、杂质空位对（团）也是一种表面点缺陷。

③ 线缺陷　位错往往要在表面露头，可以将它看作是直径为原子尺寸的一根管道，从体内通到表面。如果是螺旋位错，则在表面形成一个小台阶。

（3）实际表面

实际表面是指经过一定加工处理（切割、研磨、抛光、清洗等）的在日常工作和生产制造中经常遇到的表面。

1）表面的外形和粗糙度　经过研磨和抛光的表面用眼睛直接观察好像光滑如镜，但在显微镜下则是起伏不平的，甚至还有裂纹、空洞等缺陷。从原子尺度来看，固体的表面是很不平整的。当两个表面相互接触时，真实的接触面积与表观的接触面积相差很大。

关于表面粗糙度的评定和测量国家标准中早有相应的规定。

2）表面的组织　经过切、磨、挤压、抛光等机械加工的表面，在距表面相当宽的区域内，晶粒尺寸与体内有较大差别。如一块经过研磨抛光的金属在距表面1 μm内，晶粒尺寸与体内显著不同。特别是在离表面0.3 μm的范围晶粒尺寸很细，而且表面层上有非晶态存在。在中等摩擦速度下研磨时，金属表面的温度可达500℃以上，摩擦中实际是点接触，这些被称为“热点”的温度有时可达熔点。由于作用时间短，金属的导热性好，高的冷却速度使该区的原子来不及回到平衡位置，因而造成一定数量的晶格畸变，并会在表面产生一薄层非晶态层。

经过机械加工的表面，在离开表面1～2 μm范围外就是严重的变形区，其残留损伤有时会达到100 μm。在残留损伤区域存在着残余应力。

残余应力又可分为宏观应力和微观应力。宏观应力是由物体受到外部的不均匀形变，热应力产生的塑性变形，相变或沉淀析出物体积变化及化学变化等因素而产生的，而微观应力则是由于晶粒的热膨胀、弹性模量的各向异性、晶粒方位差、晶粒内的塑性形变、晶界夹杂物、沉淀相以及相变产生的第二相等因素所造成，微观应力又称为组织应力。

3）金属表面的成分　一块金属置于空气中，其表面与空气之间一般有一个相当宽的过渡区。该区由氧化物、氮化物、硫化物、盐类、油脂等有机高分子、尘埃、表面接触过的各种物质痕量以及吸附的H_2O、CO_2、SO_2、NO_2等组成。其具体成分与金属本身性质、环境及清洗工艺等有关。图3.1-3是在工业环境下的一种实际金属表面示意图。

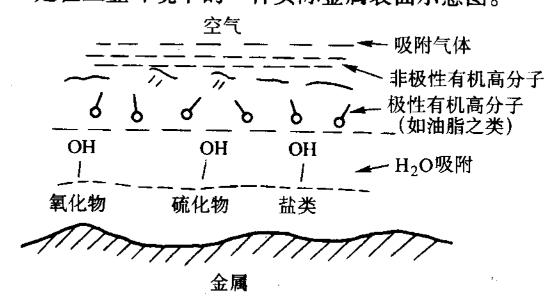


图3.1-3　在工业环境下的一种实际金属表面示意图

金属表面的氧化总是无法避免的，其氧化程度与环境温度、氧分压、湿度等因素有关。例如铜在1 000℃以下表面区的组分为：空气/CuO/Cu_2O/Cu；在1 000℃以上表面区的组分为空气/Cu_2O/Cu。铁在570℃以下表面区的组分为：空气/Fe_2O_3/Fe_3O_4/Fe；570℃以上表面区的组分为：空气/Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeO/Fe。

在氧分压较低时首先形成低价氧化物，随着氧吸附时间的增加逐步生成高价氧化物。一般其成分大致为：气相/高价氧化物/低价氧化物/金属。

合金表面的氧化物等成分更为复杂。例如经过清洁处理的Fe-Cr合金，在1 200℃以下其表面的氧化物成分随含Cr量而变：

5%Cr　　气相/Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeO/FeO·Cr_2O_3/Fe + Cr_2O_3/Fe + Cr

10%Cr　　气相/Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeO·Cr_2O_3/Fe + Cr_2O_3/Fe + Cr

25%Cr　　气相/Cr_2O_3/Fe + Cr

合金材料的表面即使在高真空下也往往出现比体内成分含量要高的富集元素。Fe、Cr是不锈钢的主要成分，Fe-Cr二元合金表面的富集元素是Cr，Fe_2O_3、Fe_3O_4并不致密，但Cr的氧化物Cr_2O_3致密而坚硬，它能有效地保护不锈钢不生锈。

4）纳米粒子的表面　随着物体尺寸的减小，表面的作用就越来越变得明显。当粒子尺寸为10 nm左右时，其表面原子数与总原子数的比例已达50%。这种超微粒子已失去



作为宏观物体的一些物性。电镜研究指出，1.5～2 nm 和 20～30 nm 的粒子中存在多重双晶、层状双晶、多粒子（类似块状材料中的多晶体），以及立方八面体、十面体、二十面体等结构。由于这种粒子的表面原子有高度的活性，所以上面提到的微观结构处在不停的变换之中。当在高分辨电镜中观察时会发现，诸如 Au、TiO_2 等小纳米粒子在非常迅速地改变着它们的结构：从高度晶态化到近乎非晶态，从单晶到孪晶直至五重孪晶态，从高度完整到含极高密度的位错。这种被称为准熔化态的行为是由于高的表面体积比所造成的，它大大降低了熔点，使纳米粒子在电镜中高强度电子束的激发下发生结构涨落。由于具有高度的活性，如将刚制成的金属纳米粒子暴露在大气中，瞬间就会被烧光（氧化）；若在非超高真空环境，则将不断吸附气体并发生反应。

具有弯曲表面的材料，其表面应力正比于其表面曲率。纳米粒子因有甚大的表面应力作用其上，使其处于受高压压缩（如表面应力为负值则为膨胀）状态。例如半径为 10 nm 的水滴的压力就有 14 MPa。对于固体纳米粒子而言，如果形状为球形，并假定表面应力 σ 各向同性，那么粒子内部的压力应为 $\Delta P = 2\sigma / r$，该式也适用于具有任意形状的小面化晶体颗粒。

当粒子变小时，由于表面原子有许多断键，其表面单位面积的自由能将会增加，结构稳定性将会降低，使其可以在较低的温度下熔化。如小于 10 nm 的金粒子的熔点可以降低数百度。

由纳米级的粉体经过特殊加工制成的纳米材料，在 X 射线衍射、正电子湮没谱、弹性模量、比热容等测量中显示出一系列的反常现象。实验发现，6 nm 的纳米铁晶体的断裂强度较多晶体提高 12 倍，硬度提高 2～3 个数量级。纳米晶粒的 TiO_2 在 180℃和 CaF_2 在 80℃都能产生塑性变形，这一发现对改善陶瓷材料的韧性具有重要意义。

1.2　晶粒间界

多晶材料中晶粒间的交界过渡区称晶粒间界，简称晶界。晶界对材料的力学、光学、磁学和电学等性能影响很大。在薄膜型和陶瓷型的各种元器件中，晶界常起着关键性作用。

（1）晶界的主要模型

1）堆垛层错　晶体可以看成是由一层层的原子按一定方式堆砌而成。晶体的生长常是密排面来堆垛，而晶体内部的相对滑移也是发生在密排面之间。面心立方与密集六方结构是两种最简单的密集结构，前者的密排面是｛111｝面，后者是（0001）面。两者的密排面具有相同的六方密排方式，只是六方密排面堆垛方式的不同造成了两种不同的密堆积结构。如果将第 1 层六方密排面的原子位置标为 A，则其上可供堆垛的位置有两种，分别标为 B 和 C。继续向上堆垛，按 ABCABC……方式堆垛则成面心立方结构，按 ABABAB……方式堆垛则成密排六方结构。

堆垛层错（简称层错），就是在正常堆垛顺序中引入不正常顺序堆垛的原子面而产生的一类面缺陷。以面心立方结构为例，当正常层序中抽走了一原子层，如图 3.1-4a 所示，成为 ABCACABC……，则称其为抽出型层错；而在正常层序中插入一原子层，如图 3.1-4b，成为 ABCACBCAB……，则称插入型层错。显然，层错处的一薄层晶体由面心立方结构变为密集六方结构，同样在密集六方结构的晶体中层错处的一薄层晶体也变为面心立方结构。这种变化，并不改变层错处原子最邻近的关系（包括配位数、键长、键角），所产生的畸变能很小。多出一层或少掉一层的层错情况称为本征层错，较为简单。此外还有双重层错（如 ABA/C/BC…）或非本征层错存在。

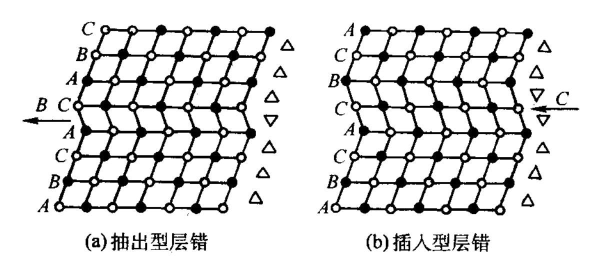


图 3.1-4　面心立方晶体的层错

堆垛层错在晶体生长、外延、相变以及冷加工等过程中形成。一般说来，界面能越小，出现层错的概率越大。层错虽然是一种低能界面，但它破坏了晶体的正常周期场，使传导电子产生反常的衍射效应。在半导体单晶器件中，层错对器件性能影响很大。

2）孪晶界面　正常顺序堆垛中，如果从某一层起全部变为逆顺序堆垛，例如……ABCA/B/ACBAC……，那么这一原子层显然成为一个反映面，两侧晶体以此面成镜面对称（如图 3.1-5），这两部分晶体则成孪晶关系。由于两者具有反映关系，称反映孪晶，该界面称孪晶界面。

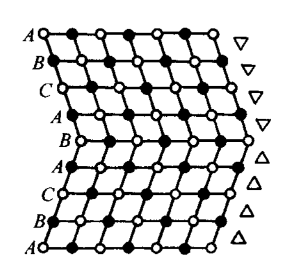


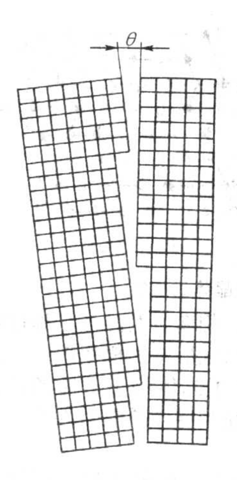
图 3.1-5　面心立方晶体中｛111｝面反映孪晶的〈110〉投影图

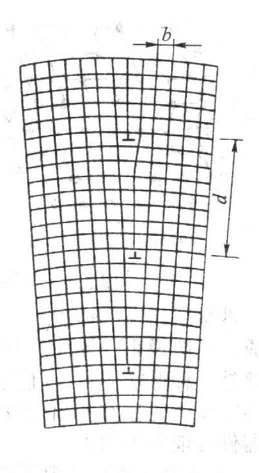
在形成孪晶界面时，孪晶的两部分完全密合，两边的晶格常数一样，引入的原子错排很小，这种孪晶界面称为共格孪晶界面。考察图 3.1-4 中的层错图像，不管是抽出型层错还是插入型层错，都相当于有两个紧密相邻、仅一个面间距的反映孪晶界面。如果这两个孪晶界面引起的电子扰动和弹性畸变很小，可不考虑它们的相互作用，则孪晶界面的能量约为层错能的一半。还有一种孪晶界面，其两边的晶格常数不等，还安插着一系列的位错来匹配，则称其为非共格孪晶。非共格孪晶界面，由于其有一系列的位错存在，其畸变区和界面能显著大于层错。

孪晶可以在不同的过程中产生，如在晶体生长时产生的称生长孪晶，在形变中产生的称机械孪晶，在退火中产生的称退火孪晶。不同晶体结构常出现的孪晶面有：面心立方｛111｝；体心立方｛112｝；密集六方｛$10\bar{1}2$｝；菱形｛001｝；四角｛331｝。孪晶对晶体性能的影响与堆垛层错相似。

3）小角度晶界　当两个相邻晶粒的位向差角度 θ 在 0°～10°之间，这种倾斜晶粒间界称为小角度晶界。小角度晶界的位错结构是多种多样的，最简单位错结构的特殊晶界有两类，分别为倾侧型和扭转型晶界。

如图 3.1-6 所示，一个简单立方结构晶体中，它的倾侧型小角度晶界可看作是沿界面的中线各转过相同角度 $\theta/2$，中间的过渡区中安插了一定数目的位错使它与晶格匹配。显然，两晶块接触时，如果它们保持各自的晶格完整性，那么将在晶界处形成严重的原子错排现象（图 a），而若通过局域构成位错的方式，只小量调整界面附近原子的位置，大部分弹性畸变被弛豫（图 b），这样能使界面能大为减小。图中位错间距 D 与 θ 和 Burgers 矢 b 之间的关系可简化为 $D = b/\theta$。小角度晶界模型已为大量实验所证实，对称倾斜型晶界在许多从熔体中生长的晶体中极为常见。





(a) 驰豫前错排严重　(b) 驰豫后构成平行等间距的刃型位错列阵，仅位错附近局域错排

图 3.1-6　简单立方结构晶体中对称倾侧型亚晶界的位错模型二维图

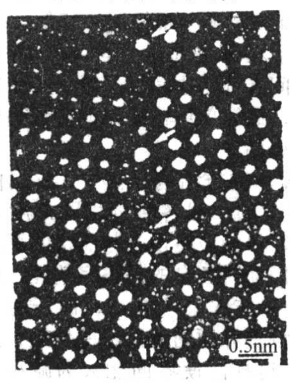
另一类特殊形态的小角度晶界是扭转型晶界，它的旋转轴和界面垂直。一般情况的小角度晶界是一个曲面，它由纯粹的倾斜晶界和扭转晶界组成。

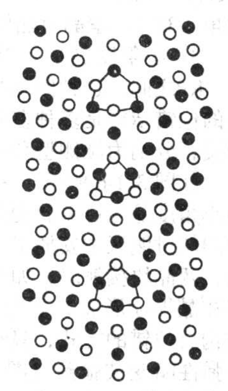
4）大角度晶界　相邻晶粒位向差角度 θ 大于 10°的晶界称大角度晶界。多晶体中的晶界大都是大角度晶界，其情况相当复杂。由于系统平衡时要求 Gibbs 自由能为极小，这些大角度晶界具有低能晶界的特征。

大角度晶界已不能用位错模型来描述，现被广泛认可的大角度晶界结构模型是重合位置点阵模型。如果将被晶界分割的两部分晶体的点阵看成是能相互穿透的，不难想象它们将有一部分点阵是重合的，而且这些重合点阵也将构成一个新的点阵，这就是重合位置点阵。重合点阵与晶界面无关，但晶界面相对于重合点阵的取向关系对于界面结构却有重大影响。并不是任意的取向关系都有高密度的重合点阵，对不同结构的晶体将有各自的特征取向关系，而且是不多的几种。

结构单元模型是另一种已被大量观测结果所证实的晶界模型。由于晶体结构具有周期性，晶界面的错排状态也应具有某种周期性，通过原子位置调整而得到的具有最低交互作用能的界面组态应是一些特征的多边形原子组合，这就是结构单元。图 3.1-7 为 MgO 晶体中晶界结构单元组态的高分辨电子显微像及其结构单元示意图。

由于位错、杂质、第二相、甚或非晶态材料等都能优先聚集到晶界上，故晶界的形态对材料的力学性质和输运等性质具有重大而复杂的影响。





(a) 高分辨电子显微像　(b) 结构单元示意图

图 3.1-7　MgO 晶体中取向差为 24°的〈001〉对称倾侧晶界

（2）相界

具有不同结构的两固相之间的界面称为相界。不同结构包括同质异构以及不同质材料，它们或结构对称性不同，或点阵参数不同，或键合类型不同，都使相界具有较复杂的结构组态。相界中界面完全有序，两相完全匹配者称共格相界；界面处失配通过弛豫使错配局限于错配位错处，其余大部分区域仅有很小弹性畸变者为半共格相界；完全无序的界面为非共格相界。

1）共格相界　具有严格共格关系的相界极为少见。典型的例子是钴相变中出现的面心立方相与密排六方相的相界。在马氏体相变过程中或脱溶沉淀初期，某些相界也可看成是共格相界。实际上由于两相点阵结构和原子间距的差别，为了保持共格关系，相界附近的点阵将发生一定的弹性变形。

2）半共格相界　半共格相界是极为常见的一种相界。其中外延生长的薄膜材料和多层膜材料是非常重要的一类。由于相结构对其性能有着重要影响，因而这类相界倍受材料科学工作者所关注。

若界面两边相邻晶体具有相同或相似的结构，但晶格常数或晶向有小于 10% 的偏差，如果完全靠交界处原子的收缩或扩张来形成晶界，这会因为其弹性畸变过大使得结构不稳定。而通过在界面上形成一定数量的有规则的位错（如图 3.1-8 所示），则可使界面能降低。

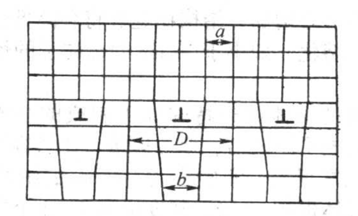


图 3.1-8　半共格相界与 Van der Merwe 失配位错

由图可见，当材料 B 的晶格常数 b 大于材料 A 的晶格常数 a 时，在两界面上的位错平行地排列。这种被称为 Van der Merwe 失配位错的位错间距 D 为

$$D = ab/(b-a) \tag{3.1-1}$$

可见，a、b 差别愈小，位错密度愈小，附加畸变能愈小；而 a、b 差别大，D 就小，失配位错密度大，畸变能也大，这时会产生其他类型的位错和缺陷。

从图 3.1-8 上看，似乎只有交界处一层原子排列有畸变，实际上畸变区会扩展到相当深度，这就是说有失配位错的半共格相界的宽度比孪晶和层错要大。

当相界两边的空位浓度不平衡时，失配位错会受力作攀移运动。在高温下失配位错特别容易发生攀移。这种本来分布在界面上的位错会向体内扩展，还可能增殖。这种情况在研究超晶格材料时很容易出现。

在异质外延时，往往有明显的晶格失配，如在兰宝石 $(1\bar{1}02)$ 面上外延（110）硅，晶格失配达 12.5%。在尖晶石上外延硅时如基体材料的化学配比得当，可使晶格失配达 1%。由于晶格失配，在外延层与基体界面上容易产生 Van der Merwe 失配位错。

3）非共格相界　当共存的两相的晶格结构和晶格常数不同时，如 α-Fe_2O_3 是类刚玉结构，γ-Fe_2O_3 是尖晶石结构，由于原子排列方式不同，其相界处不可能存在固定的相位关系。这种晶界里必然存在一个原子排列复杂的过渡区。靠近 α-Fe_2O_3 处接近刚玉结构，逐步变形，到靠近 γ-Fe_2O_3 区时又接近尖晶石结构。还有一种更可能的情况是由于杂质在晶界的偏析使过渡区形成一个新相（晶界相），它既非 α-Fe_2O_3 相，又非 γ-Fe_2O_3 相。

对应于共格、半共格和非共格相界的界面能分别为小于 200、200 ~ 500、500 ~ 1 000（$\times 10^{-7}$ J/cm^2）。



2 覆层界面结合的类型

关于覆层界面结合的类型，现有几种不同的分类方法，如按相近的工艺方法分类，按相近的原理分类，按增强的性能分类，按所用的能源分类等。由于不少表面覆层技术，其界面的结合涉及到两种或多种作用原理，覆层强化的性能是多方面的，使用的能源也不是惟一的，为讨论方便，本节所述的分类主要考虑了工艺方法的相似性，也兼顾了结合机理的相近性。

2.1 覆层的冶金结合

(1) 覆材与基材的熔化冶金结合

属于这一类的有手工电弧堆焊、埋弧自动堆焊、二氧化碳保护堆焊、等离子堆焊、激光合金化、激光熔敷、电火花涂覆等。它们是将覆层材料（覆材）和基体材料（基材）表面加热至熔化状态，通过液－固相作用，而后再冷却结晶形成覆层。电弧堆焊是这类结合的典型代表。堆焊时堆焊材料与基体材料受电弧加热进行熔池冶炼，电弧移开后，熔池冷却结晶形成堆焊层（覆层或焊缝）。焊缝的结晶属于外延结晶。对于采用匹配的堆焊材料在纯金属上所熔敷的覆层，很难准确确定其边界的位置。这种由外延结晶形成的覆层的冶金结合，其本质是靠形成的金属键的价键力而结合，具有很高的结合强度。一些拉伸试验表明，覆材与基材的结合强度常会大于覆层的强度。

等离子堆焊由于采用温度高、热量集中的等离子弧为热源，可控制基材的熔深，降低稀释率。

激光合金化是用高能激光束辐照，使基材表面和覆层合金熔化，凝固后形成新的合金表层。与其相近的是，激光熔敷只将基材熔到刚刚足以确保覆层能很好地结合，即激光束使工件上非常薄的表层熔化，该薄液层与液态熔敷合金相混合，并伴随着扩散作用冷凝成合金覆层。

电火花涂覆则是利用电极与工件之间的电火花放电，使电极和工件材料局部产生熔化，并相互作用而形成合金覆层。

由于采用的热源和工艺方法的不同，上述工艺在熔敷过程中，基材表面的熔化程度和范围有着较大的差别。但这些覆层与基体的结合都属于异种材料的冶金结合，都遵循覆材与基材受热熔化与冷却结晶的规律。因为基材的熔化是局部的，所以合金覆层与基材之间都存在一定的半熔化（过渡）区和热影响区，其大小和结构随材料成分、加热方法和速度等而异。上述熔敷工艺的工件表面冷却速度变化范围很大。加大冷却速度，可细化晶粒，改变显微组织，形成特殊结构的硬化层。在足够高的冷却速度下（一般为 10^6 ℃/s 以上），将抑制熔化材料的结晶过程，内部原子冻结在接近熔点的液体状态，从而形成类似于玻璃结构的非晶态硬化层。用激光束使金属表层快速熔化并离开，造成与基体间足够大的温度梯度，可形成超细化晶体结构或非晶态金属玻璃。

(2) 熔融覆材与基材的扩散冶金结合

属于这一类的有各种熔结技术和多种热喷涂技术。熔结（喷涂）时，覆材熔化（熔融），基材基本不熔化，两者间产生液－固相之间的相互作用，界面区扩散是其中的主要过程。

在氧－乙炔火焰喷熔和真空熔结等熔结技术中，熔融的合金涂料与固态基材表面经历了较为充分的相互溶解与扩散过程，其结合可称为扩散冶金结合。由于也可形成金属键，因而覆层结合牢固。熔结过程一般包括喷涂（涂覆涂料）和重熔（熔结）两个步骤。所用的涂料通常为含有硅和硼的自熔性合金，硅和硼的加入使合金的熔点比大多数钢的熔点低 370～430℃。在熔结时，熔融涂料与基材表面之间在热作用下形成了一条狭窄的扩散互熔区，产生了类似硬钎焊的扩散冶金结合。与其相近，采用热浸镀的方法也可以得到类似于软钎焊的带有冶金结合的覆层。

热喷涂层是以高速气流将熔融涂料雾化后喷到工件表面并迅速冷凝而成的。某些涂料，如 Al/Ni、Ni/Al 合金，熔滴到达基材表面后，放热反应还可持续数微秒，可得到一定程度的扩散冶金结合，但多数涂层是以机械嵌合为主。热喷涂层的结合强度约比堆焊、熔结涂层低一个数量级。

如上所述，采用不同的工艺方法和加热热源可以得到各种不同结合性质的表面覆层。目前常用热源在正常规范下的温度和能量密度如表 3.1-1 所示。其中激光束等高密度热源可方便地进行上述各种熔敷工艺。

表 3.1-1 几种热源的温度和能量密度

热源种类	氧-乙炔焰	手工电弧焊（埋弧）	钨极氩弧	等离子弧	电子束	激光束
正常规范下的温度/K	3 500	6 000（6 400）	8 000	15 000～30 000		
最大能量密度 /W·cm^{-2}	2×10^3	10^4（2×10^4）	1.5×10^4	10^5～10^6	10^8～10^9（聚焦）	10^7～10^9（聚焦）

2.2 化学溶液沉积镀层结合

属于这一类的有电镀、电刷镀、特种电镀、化学镀、阳极氧化、化学转化膜处理等。它们是在化学溶液中利用电极反应或化学物质的相互作用，在制件表面沉积成镀覆层的。其中电镀、电刷镀、特种电镀（如复合电镀、珩磨镀、非金属上电镀）是当电流通过电解液时，在阴极基材上沉积金属的过程；阳极氧化是当电流通过电解液时，在阳极基材上形成氧化膜的过程，如铝及铝合金的氧化；化学镀是含有镀膜金属离子的溶液在还原剂的作用下，在具有催化作用的基材表面上沉积成膜的过程；而化学转化膜处理则是基材表面原子与溶液中阴离子反应，在基材表面形成化合物膜的过程，如氧化物膜、磷酸盐膜、铬酸盐膜等。化学镀和转化膜处理均是在无外电流通过的情况下进行的。与熔池（熔滴）凝固过程相似，电镀等溶液沉积过程，也遵循形核和晶体长大规律，形成具有晶体结构的沉积膜。所不同的是，前者以过冷度为形核生长的动力学条件，后者以阴极极化等为动力学条件。化学溶液沉积在某些条件下亦可形成非晶态沉积膜。一定沉积条件下的镀层不仅可以和基材金属形成金属键连接，而且可以顺着基材金属的晶粒生长，形成外延结晶。因而理想的沉积镀层具有较高的结合强度。

2.3 气相沉积膜层结合

属于这一类的有物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）等。PVD 包括真空蒸镀、溅射镀和离子镀三种基本方法。它们都是在真空条件下镀制薄膜的技术。其中真空蒸镀是将膜材加热蒸发成气体，而后在基材表面沉积成膜；溅射镀是利用荷能粒子轰击靶材表面，使溅射出来的粒子在附

近的基材上沉积成膜；而离子镀则是在气体离子或蒸发物离子的轰击作用下进行蒸发镀膜的。真空蒸镀沉积粒子的能量仅为0.1 eV左右，其沉积的薄膜附着能力和密度一般。而溅射镀和离子镀，则借助电磁场的作用，在气体放电形成的等离子体环境中激活沉积粒子，使其以几至几百电子伏的能量轰击基体。这样形成的薄膜，其结合等性能得到了明显的提高。PVD技术的处理温度较低，基体一般无受热变形或材料变质问题。

CVD是一种化学气相生长法。它把含有构成元素的一种或几种化合物、单质元素供给基材，借助气体作用或在基材表面上的化学反应生成要求的薄膜。CVD的反应有热分解、还原、置换等类型，其反应温度多在1 000℃左右。许多基材由于难以经受CVD的高温，因而使其应用大受限制。因为存在着反应气体、反应产物和基材的相互扩散，CVD镀膜可以获得好的附着强度。等离子体增强化学气相沉积(PECVD)近年来发展很快，它借助于气体辉光放电产生的低温等离子体增强反应物质的活性，促进气体间的化学反应，从而在较低温度下也能沉积出具有好的结合性能的均匀而致密的薄膜。

气相沉积成膜过程与熔池凝固过程相似，也遵循形核与晶体长大的结晶规律，沉积成具有晶体结构的薄膜。改变工艺方法和生成条件，可制备出各种单晶、多晶和非晶态固体膜。

2.4　高分子涂层结合

在表面工程技术中，各种高分子涂层制备技术及涂层材料的发展十分迅速。这类涂层包含的范围很广，如普遍采用的涂装（涂料）层、胶黏涂层、粘结固体润滑涂层（干膜）及一些特殊功能高分子涂层等。

利用胶黏剂对被粘物进行连接的技术称为粘接（胶接）技术。表面粘涂技术是粘接技术的一个新的分支。它是将特殊功能胶黏剂（在胶黏剂中加入特殊的填料）直接涂覆于零件表面上，使其具有所需功能的一种表面强化技术。胶黏剂大多由粘料、固化剂等多组分组成。合成高分子化合物是用量最多、性能最好的粘料。固化剂用于使胶黏剂固化，并可改变粘料的自身结构。粘接（粘涂）层是通过高分子材料的固化反应而形成的。粘接过程是一个复杂的物理化学过程。目前，有关胶黏剂与被粘物界面产生胶黏力的理论，有机械结合、吸附、化学键、扩散等理论。胶黏涂层与基体的结合强度与热喷涂层的结合强度大致相近，其抗拉强度一般为30～80 MPa。

涂装层（涂膜）是有机高分子涂料涂覆于基材表面后干燥而成的膜层。涂料由成膜物质（基料）、分散介质（溶剂和水）、填料（功能填料和着色填料）和助剂等组成。从涂料与胶黏剂的组成来看，粘接（粘涂）层和涂装层与基体的连接是具有共同本质的。如环氧树脂、酚醛树脂、有机硅等树脂作为主要成膜物质（粘料或基料）已在两种涂层中得到广泛应用。在主要成膜物质中加入不同功能填料形成的耐磨、耐蚀及其他功能涂层已使粘涂层和涂装层难以区分。

3　覆层界面的结合性能与影响因素

3.1　覆层界面的结合力

在表面涂覆技术中，覆材与基材通过一定的物理化学作用结合在一起，存在于二者界面上的结合力随涂覆类型的不同有着较大的差异。这些力既可以是主价键力，也可以是次价键力。主价键力又称化学键力，存在于原子（或离子）之间，包括离子键力、共价键力及金属键力；次价键力又称分子间的作用力，包括取向力、诱导力、色散力，合称为范德华力。对于有些情况，还存在有氢键力、界面静电引力及机械作用力。当两种物质的分子或原子充分靠近，即它们的距离处于引力场范围内时，由于主价键力或次价键力的作用，便使它们产生吸附引力。主价键力形成化学吸附，次价键力形成物理吸附。次价键力的作用范围一般不超过1 nm；主价键力的作用距离更小，大约为0.1～0.3 nm。价键力与作用距离的关系如图3.1-9所示。

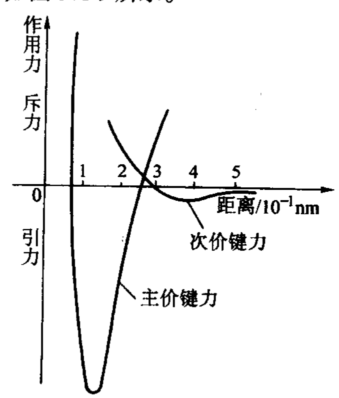


图3.1-9　价键力与作用距离的关系

主价键具有较高的键能，覆层界面引入主价键连接会得到较高的结合强度。分子间的相互吸引势能与分子距离的六次方成反比，各种次价键能远比主价键能小。氢键的键能介于二者之间。以上原子或分子间作用能见表3.1-2。

表3.1-2　原子或分子间的作用能

作用类型	作用力种类	作用能/kJ·mol^{-1}
主价键（化学键）	离子键 共价键 金属键	600～1 000 60～700 110～350
氢键	氢键	<50
次价键（范德瓦尔斯力）	取向力 诱导力 色散力	<20 <2 <40

在覆材与基材之间普遍存在的是分子间的作用力——范德华力。关于该力的构成，在极性分子间同时存在有取向力、诱导力和色散力；在极性分子与非极性分子间存在有后两种力；而在非极性分子间只存在有色散力。要想使覆材与基材产生化学键结合，则应使分子具备足够的能量，即能越过一定的能量势垒，接近到主价键的作用距离；此外，元素间还应有要求的化学活性，原子键也不应饱和。在不同的涂覆技术中，通过相应能源提供的能量，使覆材与基材的分子（原子）接近到一定距离而获得价键力。其中，堆焊是将覆材与基材的接触面加热至熔化状态，使其接近到原子间的作用距离而形成金属键。熔结过程中，虽然基体表面并未熔化，但熔融的覆材与基材界面间有足够的时间和能量进行相互扩散，可形成以化学键为主的冶金结合带。喷涂过程中，由于覆材的熔滴喷到基体表面后很快凝固，基体表面温度较低，在界面区没有充分的时间进行扩散并形成化合物，因而即使形成化学键，也不占主要成分。化学溶液沉积过程中，通过溶液中的金属离子与金属基体表面进行的电化学或化学反应，可形成金属键，获得较高的结合强度。气相沉积技术中，真空蒸镀所涉及的多为物理吸附，其他PVD方法由于引入了化学反应、离子轰击、伪扩散、基材表面渗杂质等作用，或CVD方法由于气-固相界面上的某些化学反应、高温

下的元素扩散等作用，可使膜基界面产生不同程度的化学吸附。不少 PVD、CVD 方法还可进行某些晶体的外延生长。粘涂过程中，虽然已证明胶粘剂与被粘表面之间能形成化学键，但普遍认为粘附强度主要来自分子间的作用力。

3.2 覆层界面结合性能的影响因素

覆层与基体界面的实际结合力（或结合强度）是由试验测定的，它与理论上的分析计算会有很大差别。这是因为实际结合力的大小取决于材料的每一个局部性质，而不等于分子（原子）作用力的总和。实际上覆层与基体难以做到完全接触，界面缺陷、应力集中等会削弱覆层的结合力，因而理论计算值只是理想情况下的极限值。影响覆层结合力的因素在不同涂覆技术中是不完全一样的，但如下一些因素却是共同的。

（1）覆材与基材成分、结构及其匹配性

覆材与基材的成分、结构及其匹配性是决定其结合性能的基础因素，下面讨论的润湿性、扩散性及应力状态等影响因素均受其与环境条件的支配和影响。覆材与基材为相同材料时，可获得最佳的结合强度。但覆层与基材通常为异种材料，理论分析和实验结果指出，对于异种的金属晶体，其晶格类型相同或相近，晶格常数相近，在覆材与基材分子（原子）充分接近的条件下（如熔焊时）可获得较高的结合强度。随着高性能覆层、功能覆层与复合材料等覆层的发展，金属与陶瓷、金属与聚合物等非金属材料的膜-基结合种类越来越多，其间的界面结合呈现出极为复杂的情况。其中有些做了研究，大量的问题还未搞清楚。如 Ni/MgO 的界面，Ni 为 fcc 结构，MgO 为岩盐（NaCl）结构，晶格常数分别为 $\alpha_{Ni} = 0.352$ nm，$\alpha_{MgO} = 0.421$ nm，晶格失配较明显，但其线胀系数比较接近。样品经清洁处理，在 10^{-3} MPa 真空度下经1 300℃和 1 350℃热压 2 h，结合力为 12 MPa。经分析，Ni、Mg 元素的混合区约小于 40 nm，交界区中（001）MgO 平行于（021）Ni，[100] MgO 平行于 [100] Ni，[010] MgO 平行于 [012] Ni，这种结构关系有利于减小界面自由能，交界区产生的失配位错集中 1 nm 范围内。再如广泛用于大规模集成电路的金属-聚合物界面，金属和聚合物在线胀系数上往往相差 1～2 个量级，在晶格常数和介电常数上也严重失配。研究发现，在 300℃慢速蒸发 Cu 而形成的 Cu/聚酰亚胺（简称 PI）界面，Cu 能穿过 PI 到达 PI-基体界面和自行聚结，这表明 Cu 之间的结合能大于 Cu 和 PI 的作用能。分析又进一步证明 Cu 和 PI 不存在化学键合。Ni 于 PI 也有类似的情况；而 Cr 在 PI 表面均匀分布，没有发现穿进 PI 中生成聚合体，而是与 PI 发生了化学反应。Al 与 PI 的性质接近 Cr。显然，不同界面的结合行为，决定着不同的结合强度。

（2）材料的润湿性能

几乎所有表面涂覆技术都是以覆材在基材表面上的润湿为其结合的前提条件。各种液态物质，如液态金属、熔融涂料、镀液和胶粘剂等，如不能在固态基体上润湿，也就谈不上与基体的结合。当液体-固体之间分子间吸引力大于液体本身分子间吸引力时便会产生润湿。润湿过程的自动进行必须满足液体与固体接触后总体系的自由能降低这一热力学条件。润湿的程度往往以接触角 θ 的大小来表征。$\theta < 90°$表明液体对固体有润湿性，$\theta = 0°$为完全润湿。要改善覆材对基材间的润湿性能，应正确进行两者间的配伍，彻底清洁基体表面。对不同的工艺方法，还可借助一些适宜的活性物质来改善液-固相界面的润湿性。如熔结工艺中广泛采用含 B 和 Si 的合金覆材；电镀溶液中常加入表面活性剂。

（3）界面元素的扩散情况

元素的扩散是存在于覆材与基材界面的一种普通运动形式。在某些涂覆技术中，如氧-乙炔火焰喷熔和真空熔结中，主要依靠元素扩散在界面形成合金薄层而得到较高的结合强度；CVD 中反应气体、反应产物和基材的相互扩散，离子镀中离子轰击产生的增强扩散作用，对膜-基结合力的提高也有着重要贡献。在覆材与基材间因浓度不平衡，在受热条件下可同时进行多种元素的扩散。扩散主要发生在界面两侧较窄的区域，可形成固溶体、低熔点共晶或金属间化合物。元素扩散与扩散系统的本性（元素的种类、溶剂或接受扩散金属的种类、晶格结构）、温度和时间有关，调整这些参数可改变扩散的进行程度。其中温度的高低反映供给扩散系统能量的大小，温度越高则元素进行扩散的概率越大。此外，第三元素的存在经常对另外两个组元的扩散速度发生显著影响。

（4）基体表面的状态

如第 1 节所述，金属表面上一般存在有一定厚度的污染和缺陷层——吸附层（由吸附大气中的 O_2、N_2 等气体，水分及油脂等组成）、几至几十纳米的氧、氮、硫等化合物膜层、加工时生成的塑性变形层（或待修复件的腐蚀、疲劳等缺陷层）等，然后才是基体金属本身。对于所有表面涂覆技术，在涂覆前必须有效地清除掉表面上的污染物、疏松层等有害物质，否则难以得到应有的结合强度。

不同的表面涂覆技术要求基体表面具有相应的表面粗糙度。热喷涂及粘涂前的表面糙化处理可在覆层与基体间引入机械连接（抛锚或嵌接）作用，这对于提高结合强度是必不可少的。适宜的表面预处理方法既可改善表面的湿润性和粗糙度，又能得到内聚力强的高能表面层，增加覆层的结合力。

（5）覆层的应力状态

覆层的应力是影响覆层结合强度的重要因素。无论是拉应力作用，还是压应力作用，都会在界面间产生剪应力。而当剪应力大到高于覆层与基体界面间的附着力时，覆层就会开裂、翘曲或脱落。因而应合理地匹配覆材与基材，正确地制定制膜工艺，以尽量减小覆层内应力的影响。

此外，涂覆的工艺参数、覆材粒子与基体表面的活化状态、覆层结晶质量等因素对覆层的结合性能也有不同程度的影响。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）

第 2 章　堆焊层的形成与结合

1　覆层与基体的冶金结合

1.1　堆焊概述

堆焊是指为增大或恢复工件尺寸，或使工件表面获得特殊性能的熔敷金属而进行的焊接。即堆焊是用焊接而且是用熔化焊的方法在工件表面熔敷耐磨、耐蚀等特殊性能金属层的一种工艺方法。

堆焊在表面工程技术中占有重要位置，它主要用在以下两个方面。

1）修复和强化失效零件　用堆焊恢复损伤零件的尺寸，并可同时提高表面的服役性能。

2）制造新零件　采用不同性能的材料制成双金属零件。通过堆焊的覆层材料与基体材料的合理搭配，使零件获得良好的服役性能，可大幅度提高其服役寿命。

堆焊的冶金过程和热过程的基本规律与一般焊接工艺没有区别。但是，堆焊的目的不是为了连接工件，而是为了发挥堆焊合金的性能。由于被堆焊工件的服役环境千差万别，基体材料几乎包含了所有类型的金属，因此合理制定堆焊层（覆层）的合金成分是决定堆焊效果的关键。覆层合金成分的设计主要应满足工件服役环境的要求，还要考虑成本等因素。但覆层合金成分与填充的堆焊材料会有较大的差别，这是因为在覆层的形成过程中，堆焊材料与基体材料及其各组分、周围介质之间要进行一系列的复杂的物理化学反应，即焊接冶金反应。把握不同焊接条件下的焊接冶金反应和覆层金属成分、组织和性能的关系及其变化规律，将对合理设计堆焊材料，正确控制和调整覆层金属成分和性能，减少焊接缺陷，提高焊接质量提供理论指导。

1.2　堆焊覆层的冶金结合

堆焊时，焊条金属和基体金属在焊接电弧的热作用下一起熔化，其覆层形成过程的实质是异种金属的液相冶金过程，即在液相条件下促使构成金属键而形成堆焊金属与基体金属的可靠连接。从理论上讲，两个待连接金属（基体与覆层）接触面在呈液态条件下最易获得理想的冶金结合效果，采用熔焊方法进行堆焊正是最便于实现冶金结合的工艺方法。因为两个固体金属表面原子只有接近到有效作用距离（0.1～0.3 nm）时，才可通过扩散及再结晶等物理化学过程形成金属键。这在固态下，即使表面经过精加工，由于存在凹凸不平和污染层，实际上是较难做到的，而在液态下就不存在这种障碍。

异种金属间能否真正实现冶金结合还取决于两者间的冶金学上的相容性。在液态下互不相容的两种金属或合金，实际上是不可能实现熔焊连接的，即不能实现冶金结合。在液态与固态都具有良好互溶性的异种金属，利用熔焊可实现冶金结合。晶格类型相近，晶格常数及原子半径也相近的异种金属，具有良好的冶金结合性能。

良好的冶金结合还应以不产生脆性的中间相（金属间化合物）为前提。具有有限溶解度的异种金属也可能实现冶金结合，但是否形成优质堆焊层则取决于固溶体在随后冷却过程中的晶内偏析程度及相变情况。

堆焊与焊接时的冶金过程与普通炼钢等冶炼过程相比，具有如下特点。

1）焊接冶金反应不止熔池一处，是分区连续进行的。

焊接冶金反应从焊接材料加热熔化开始，经熔滴过渡，至汇入熔池，其反应是分区依次连续进行的。对药皮焊条的焊接冶金反应可分为三个区：Ⅰ——药皮反应区（造渣反应区）；Ⅱ——熔滴反应区；Ⅲ——熔池反应区（图 3.2-1）。

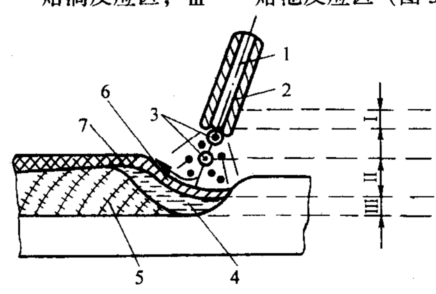


图 3.2-1　焊接冶金反应区

1—焊芯；2—药皮；3—包有渣壳的熔滴；
4—熔池；5—已凝固的焊缝；6—熔渣；7—渣壳

2）熔池体积小，冷却速度大，冶金反应短促，不利于达到平衡状态。

小小的焊接熔池处于冷态金属的包围之中，平均冷却速度高达 4～100℃/s。熔池在液态存在时间一般只有十几秒。

3）熔池中液体金属处于过热状态，冶金反应具有超高温特性。

一般炼钢时的反应温度达 1 600℃已认为属于超高温，而焊接时的弧柱空间温度可达 5 000～8 000℃（等离子弧可达 30 000℃）。钢焊条熔滴金属的温度平均达 2 100～2 200℃。熔池的平均过热度约为 250℃。熔池液体金属温度高利于冶金反应激烈进行。

4）焊接冶金反应过程中存在着特大的反应界面，可促进冶金反应的完成。

焊接时的冶金反应实际上是多相反应，在熔渣与熔融金属间存在着特大的反应界面。大量细小的熔滴的比表面积可达 10^3～10^4 cm^2/kg，熔池的比表面积也有（3～13）× $10^2 cm^2/kg$，远大于炼钢等冶炼过程的反应界面。超高温与特大反应界面使焊接冶金反比一般冶炼要激烈得多。

5）熔池在运动状态下结晶。

熔化焊时熔池随热源移动，在焊条摆动，熔滴下落的冲击力、气体的吹力、电磁力，气体外逸及熔池温度差和金属密度差等因素作用下，熔池中存在对流搅拌现象，有助于熔池成分的均匀化和冶金反应的进行。

1.3　堆焊覆层的外延结晶

（1）熔池结晶的过程

金属结晶理论指出，结晶必须在过冷的条件下进行，过冷度越大，自由能降低越多，就越有利于结晶的进行，也就是说过冷度是生成晶核的动力学条件。结晶时的晶核有两种：自发晶核和非自发晶核。对于熔池结晶非自发晶核起了主要作用。熔池中存在着两种所谓现成的表面：一种是合金元素或杂质的悬浮质点，其在一般情况下起的作用不大；另一种就是熔合区附近加热到熔化温度而还没有熔化的基体金属的晶粒表面。非自发晶核就依附在这些表面上并以这些新生的晶核为核心按照柱状晶的形态，顺着基体金属的晶粒向熔池中心不断长大，好似基材的晶粒外延而长合，形成所谓“外延结晶”，或称“联生结晶”（如图 3.2-2）。

晶核成长的实质就是液相中的金属原子向固相转移的过程，同时要消耗能量。由于现成表面对形成新晶核所需能量



少，熔合区附近母材晶粒作为现成表面向熔池中心成长起了主要作用。也就是说，熔池金属开始结晶时总是从靠近熔合线处的基体上晶粒外延长大起来的。但是各晶粒长大的趋势并不相同，有的柱状晶体严重长大，一直可以长到熔池中心，到全部液相凝固成固相为止，而有的晶体的成长却半途停止。

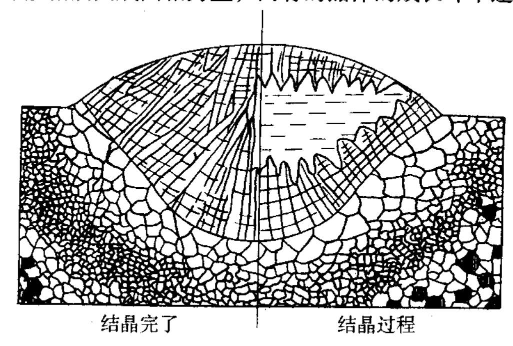


图 3.2-2　熔池结晶过程示意图

晶粒是由为数众多的晶胞所组成，在一个晶粒内这些晶胞具有相同的结晶方向称为“位向”。不同的晶粒具有不同的位向称为个向异性。熔池的散热方向对晶粒的长大有着很大影响，有的晶粒最易长大方向与散热最快方向（最大温度梯度方向）相一致，便优先得到成长，可以一直长到熔池中心形成粗大的柱状晶。有的晶粒取向因与散热最快方向不一致就不利于成长，这就是覆层（焊缝）中柱状晶体选择长大的结果。一般情况下，熔池好象半个椭球状曲面，柱状晶必然是垂直于熔池边缘以弯曲的形状向熔池中心成长。

（2）覆层的凝固组织概述

覆层（焊缝）中的凝固结晶组织主要有柱状晶和等轴晶两类。由于结晶条件的不同，柱状晶可以有胞状晶、胞状树枝晶和柱状树枝晶三类形态。对一定成分的合金覆层，液相温度梯度起决定作用。随着温度梯度的降低，成分过冷区将增大，凝固组织将相继是平滑界面、胞状晶、胞状树枝晶、柱状树枝晶和等轴树枝晶组织。覆层凝固组织的最大特点主要表现在各种形态的柱状晶组织。

熔池凝固过程中，由于冷却速度很快，使已凝固的熔敷层中合金元素来不及扩散，导致分布不均，存在偏析现象。此偏析可分为宏观偏析、微观偏析和熔合线偏析。宏观偏析是由于柱状晶沿一定方向生长，使溶质偏聚于晶间及部分地区。在大范围内从断面可发现组织改变，甚至出现裂纹。它包括层状偏析、焊缝中心偏析、焊道偏析和弧坑偏析等形态；微观偏析是由于先结晶的固相含溶质浓度低，后结晶的固相含溶质浓度高并富集杂质，因而造成的晶界、晶内的亚晶和树枝晶之间存在的不同程度的显微偏析。它包括柱状晶偏析、树枝状晶偏析和胞状晶偏析等形态；熔合区偏析是由于焊接热作用使熔合区附近碳和合金元素浓度产生明显变化的现象。它包括异种金属熔合区偏析、S、P 及某些元素的熔合区偏析等。

关于覆层固态相变组织，对于低碳钢和低合金钢来说，因冷却速度不同，可以有铁素体转变、珠光体转变、贝氏体转变与马氏体转变。转变后的组织可分为先析铁素体（分晶界自由铁素体、魏氏组织铁素体、晶内等轴铁素体、晶内针状铁素体）、共析转变产物（高温转变成片层状珠光体，较低温形成细片状珠光体——索氏体，更低温形成极细片状珠光体——托氏体）、贝氏体（分无碳贝氏体、粒状贝氏体、上贝氏体和下贝氏体）和马氏体（根据碳含量不同分板条状马氏体或称低碳马氏体，片状马氏体或称孪晶马氏体、高碳马氏体）。

与其他表面覆层相比，堆焊形成的冶金结合覆层可获得很高的结合强度，但能否达到理想的结合，在考察上述覆层的组织变化的同时，尚须进一步考察以下几个问题：覆层成分控制问题；覆层与基材之间的过渡区（熔合区）问题；基材受热影响变质问题；焊接冶金缺欠的形成问题。只有上述各问题均得到满意地解决，才能说实现了真正理想的堆焊结合。

2　覆层成分的控制

2.1　覆层杂质的控制

熔化焊时，焊接区内的各种物质（主要是气体、金属、和渣）在高温下进行着极为复杂的物理变化和化学反应，其结果直接关系到覆层（焊缝）金属的成分、性质和焊接缺陷的产生。为了使覆层具有优异的性能，并防止缺陷的产生，必须严格限制有害杂质和控制有益的合金成分，尽量使有害杂质侵入少，有益成分损失小。常见的有害杂质有氢、氧、氮、硫和磷。

（1）焊接区内的气体

熔化焊时，焊接区内存在大量气体，其主要来源如下。

1）堆焊材料　焊条药皮、焊剂和药芯焊丝中都含有造气剂，它们在加热时发生分解或燃烧，析出大量气体；用潮湿焊条或焊剂堆焊时将析出水气；气体保护焊时焊接区内的气体主要来自由外界通入的保护气体。实验证明，焊接区内的气体主要来源于堆焊材料。

2）热源周围气氛介质　如空气，药皮或焊剂中的造气剂所产生的气体并不能完全排除焊接区内的空气。

3）焊丝和基材表面上的杂质　铁锈、油污、涂料等杂质会在电弧温度下分解，析出较多的气体。

4）高温下金属、熔渣等蒸发产生的气体。

总之，电弧区内的气体是由 CO、CO_2、H_2O、O_2、H_2、N_2 和它们分解的产物以及金属、熔渣的蒸气等所组成的混合物。其中对覆层成分和质量影响最大的是 N_2、H_2、O_2、CO_2、H_2O。我们将对其加以简要介绍。

（2）覆层中的氮

1）氮在金属中的溶解和对熔焊质量的影响　焊接区周围的空气是气相中氮的主要来源，金属与氮的作用可分两种情况：一种是即不溶解氮，又不形成氮化物，如铜和镍等；另一种是既能溶解氮又能与氮形成稳定的化合物，如铁、锰、钛、铬等。

氮和氢在铁中的溶解度与温度的关系如图 3.2-3 所示。当温度为 2 200℃氮的溶解度达到最大值。当液体铁凝固时氮的溶解度突然下降，易引起覆层中氮的过饱和。电弧焊时熔化金属吸收的氮量高于平均含量，这主要因为电弧中受激的氮分子，特别是氮原子的溶解速度比没有受激的氮分子要大得多，以及电弧中的 N^+ 可在阴极溶解等原因。氮能以原子、NO 和离子三种形式溶入金属，但不同的焊接方法溶入的形式不同。

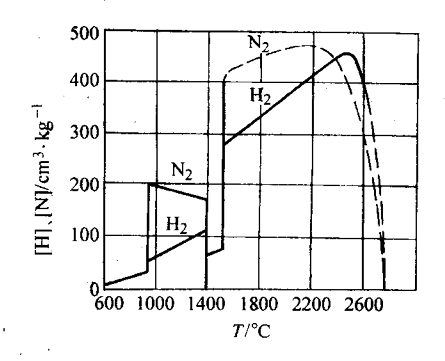


图 3.2-3　氮和氢在铁中的溶解度和温度的关系

($P_{N2} + P_{Fe} = 1$ atm)



氮在碳钢覆层中的有害作用主要有以下两个。

① 氮会造成气孔 液态金属在凝固时，过饱和的氮以气泡形式逸出，当熔池金属的结晶速度大于气体的逸出速度时，就形成气孔。

② 氮会造成时效强化 如果熔池中溶入较多的氮，在覆层凝固后，由于α-Fe中氮的溶解度很小，氮在固溶体中呈过饱和状态，随着时间的延长过饱和的氮将以针状氮化物（Fe_4N）的形式析出，分布在晶界或晶内，使金属的强度、硬度提高，塑性、韧性降低。

氮不总是有害的，氮与Ti、Nb、Zr等合金元素配合可以起到沉淀强化和细化晶粒的作用。

2）氮含量的控制

① 加强对焊接区的保护 焊接区与空气的隔离效果越好，氮在金属中的溶解度［N］就越低。不同焊接方法的保护手段和效果如表3.2-1所示。

表3.2-1 用不同焊接方法和材料时的覆层含氮量

焊接方法及材料		φ［N］/%	焊接方法及材料	φ［N］/%
焊条电弧焊	光焊丝电弧焊	0.08～0.228	气 焊	0.015～0.020
	纤维素焊条	0.013	熔化极氩弧焊	0.006 8
	钛钙型焊条	0.015	药芯焊丝明弧焊	0.015～0.04
	钛铁矿型焊条	0.014	自保护合金焊条	<0.12
	低氢焊条	0.010	低碳钢板	0.03
埋弧焊		0.002～0.007	焊丝H08	0.03
CO_2保护焊		0.008～0.015		

注：φ［N］为氮在金属中的溶解度。

② 控制焊接工艺参数 增加电弧电压时电弧长度增加，引起覆层氮含量增加，应尽量采用短弧焊；增加焊接电流时熔滴的温度增加。对于低碳钢，由于氮的溶解属吸热反应，使［N］随着温度升高而增加。若氮的溶解是放热反应（如18-8型不锈钢），则［N］随着温度的升高而降低。如果熔滴温度过高，由于金属的强烈蒸发使氮分压下降，氮含量又降低；增加焊丝直径时熔滴尺寸增大，比表面积减少，引起［N］下降。在多道焊时，由于氮的多层积累，使焊缝的最终氮含量高于单道焊。

③ 利用合金元素控制焊缝的氮含量 增加焊丝或药皮中的碳可以降低［N］，因碳的氧化引起熔池沸腾，有利于氮的逸出，同时碳氧化生成CO、CO_2，加强了焊接区的保护，降低了氮的分压；Al、Ti、Zr和稀土元素对氮有较大的亲和力，具有一定的脱氮能力；焊丝含Mn量小于4%时可以降低［N］。

比较起来，加强保护是控制覆层氮含量的最有效措施。

(3) 覆层中的氢

1）氢在金属中的溶解、扩散及对熔焊质量的影响 熔焊时氢几乎可以被所有金属吸收。溶于金属中的氢大部分以原子或质子状态存在，且其半径较小，所以活动能力较强，容易在金属中扩散。

根据氢与金属相互作用的特点，可把金属分成两类：

Ⅰ类金属——不能形成稳定氢化物的金属，如Fe、Ni、Cu、Cr、Mo等；

Ⅱ类金属——能形成稳定氢化物的金属，如Ti、Zr、V、Nb等。

在第Ⅱ类金属中氢是以化合物的形式存在的。氢在铁中的溶解度曲线与氮具有同样的特征。氢在钢中的溶解度与钢的化学成分和组织结构有关。Ti、Zr、Nb及某些稀土元素可提高氢在液态铁中的溶解度；Mn、Ni、Cr、Mo的影响不大；而C、Si、Al可降低氢的溶解度。

许多金属和合金熔焊时，氢是有害的。对结构钢而言，氢的有害作用可分为两类，一类是暂态现象，其特点是经过时效或热处理后，由氢自覆层金属中外逸可消除，包括氢脆和白点等；另一类是永久存在的，包括气孔和冷裂纹等。氢的危害主要表现如下。

① 氢脆 由氢引起的钢的塑性严重下降的现象称为氢脆。氢脆的产生，通常认为是氢原子扩散聚集于钢的显微缺陷中，结合成氢分子，引起缺陷内产生很高的压力，阻碍金属塑性变性，引起氢脆。金属的脆化程度取决于氢含量、试验温度及覆层金属组织结构等因素。氢含量越高脆化的倾向越大；一般低碳钢和低合金钢在室温附近氢脆最明显，温度较高时氢可迅速扩散外逸，而温度很低时氢难于扩散聚集；覆层金属组织属于晶格缺陷较多的不平衡组织，其氢脆性比具有平衡组织的金属大。

② 白点 碳钢和低合金钢覆层氢含量高时，常常在其拉伸或弯曲试件的断面上出现银白色圆形局部脆断点，称之为白点。在许多情况下，白点的中心有小夹杂物或气孔。按“诱捕理论”解释，在金属塑性变形过程中，小夹杂物边缘或气孔像“陷阱”一样可以捕捉原子氢，并在其中结合成分子氢。由于“陷阱”内的压力不断增大，最后导致局部脆断。白点的敏感性与氢含量、金属的组织及变形量等因素有关。覆层氢含量较多时，出现白点的可能性较大。铁素体和奥氏体不锈钢覆层不出现白点。因为氢在铁素体中扩散快，易于逸出；而在奥氏体中溶解度大且扩散慢，所以不易出现白点。

③ 气孔 溶有大量氢的熔池冷却到熔点时，由于氢的溶解度急剧下降使氢呈过饱和状态，因此氢大量析出并以气泡的形式外逸，如果气泡的逸出速度小于熔池的结晶速度便会形成气孔。

④ 冷裂纹 冷裂纹是焊接接头冷却到较低温度产生的一种裂纹，其危害性很大。氢是促使产生冷裂纹的主要原因之一。冷裂纹的产生与氢含量、热处理时的马氏体相变和结构的刚度等有关。

2）氢含量的控制

① 限制氢的来源 在制造焊条和焊剂时要尽量选用不氢含或少含氢的原材料，如少用有机物和含有结晶水的白泥、云母等。焊条、焊剂在储存中要防潮，焊前要严格烘干。另外，气体保护焊使用的气体，焊丝和工件表面的油污、铁锈、水分等都会是氢的来源，应设法除之。

② 进行冶金处理 通过适当的化学冶金反应使弧柱空间气氛发生变化，以抑制原子状态氢的形成。如设法使氢转化为稳定且不溶于金属的氢化物（OH、HF）等。

CO_2气体保护焊时，尽管气体中含有一定的水分，由于CO_2的作用（CO_2+H══$CO+OH$），仍可获得低氢的覆层；碱性焊条中含有较多的碳酸盐，它们受热分解出大量的CO_2，可达到去氢目的。

在药皮和焊剂中加入CaF_2、MgF_2、BaF_2等氟化物，可降低覆层中的氢含量，其中最常用的是CaF_2。当熔渣中CaF_2和SiO_2共存时，因能与气相中的原子氢和水蒸气反应生成HF可降低覆层氢含量；用碱性焊条时，CaF_2与水蒸气及氢因反应生成HF可降低氢含量。

③ 控制焊接工艺参数 手工电弧堆焊时，增大焊接电流会使熔滴吸收的氢量增加；增加电弧电压覆层氢含量会有某些减少。电弧焊时电流种类和极性对覆层氢含量也有影响。但调整焊接工艺参数对控制覆层氢含量有很大局限性。

④ 焊后脱氢处理 焊后加热工件可促使氢扩散外逸，从而减少覆层氢含量。把焊件加热到350℃，保温1 h，可将绝大部分氢扩散去除。由于奥氏体钢中的氢扩散速度较慢，脱氢处理效果不明显。



(4) 覆层中的氧

1) 氧在金属中的溶解及对熔焊质量的影响　根据金属与氧作用的特点，可把金属分为两类：一类金属（如 Al、Mg 等）在焊接时可与氧发生激烈的氧化，但它在固态和液态都不溶解氧；另一类金属（Fe、Ni、Cu、Ti 等）在焊接时也发生氧化，但它即能有限溶解氧，又能溶解相应的金属氧化物。

氧以原子氧和氧化亚铁两种形式溶于液态铁中。试验表明，温度升高氧在液态铁中的溶解度增大。在铁冷却过程中，氧的溶解度急剧下降，室温下 α-Fe 几乎不溶解氧。覆层金属和钢中含有的氧绝大部分是以氧化物（FeO、SiO_2、MnO、Al_2O_3 等）和硅酸盐夹杂物的形式存在。

氧对金属的作用是有害的。随着覆层氧含量的增加，其强度、塑性、韧度明显下降，尤其是低温冲击韧度急剧下降。此外，还引起红脆、冷脆、时效硬化和导电性、导磁性、耐蚀性等物理化学性能的恶化。氧烧损钢中的有益合金元素使覆层性能变坏。熔滴中含氧和碳多时，因其反应生成的 CO 受热膨胀，使熔滴爆炸，造成飞溅。溶解在熔池中的氧可以与碳反应生成 CO，当其来不及逸出会形成气孔。在焊接有色金属、活性金属和难熔金属时，氧的有害作用则更加突出。

2) 氧的控制　覆层中的氧的主要来源是熔焊材料、水分、工件和焊丝上的铁锈及氧化膜等。应首先控制熔焊材料的含氧量。在焊接要求比较高的合金钢、合金及活性金属时，应尽量不用含有氧的熔焊材料，而采用低氧或无氧焊条；可采用合理的冶金方法脱氧。通过向焊丝或焊接药皮中加入适当合金元素，使其在焊接中被氧化，达到脱氧目的，如用碱性焊条可以实现 Mn-Si 联合脱氧；还可选用高纯度的惰性气体作为保护气体，甚至在真空中施焊；其次要控制焊接工艺参数，如采用短弧焊等。

(5) 覆层中的硫和磷

1) 硫的危害及控制　硫是覆层金属中有害杂质之一。硫以 FeS 的形式存在时危害性最大，因为它与液态铁可以无限互溶，而在固态铁中的溶解度仅为 0.015%～0.02%。当熔池结晶时，它容易发生偏析，以低熔点共晶 Fe + FeS 或 FeS + FeO 的形式呈片状或链状分布于晶界，增加了覆层金属产生结晶裂纹的倾向，并降低其冲击韧度和抗腐蚀性。在合金钢，尤其是高镍合金钢堆焊时硫的危害更为严重，因为硫与镍生成 NiS，而 NiS 又与镍形成熔点更低的共晶 NiS + Ni，产生结晶裂纹的倾向更大。当填充金属碳含量增加时还会使硫发生偏析，从而增加它的危害性。

硫的控制措施主要有以下两种。

① 控制熔焊材料中的硫含量　应严格按有关标准选择熔焊材料：低碳钢和低合金钢焊丝的硫含量应小于 0.03%～0.04%；合金钢焊丝应小于 0.025%～0.03%；不锈钢焊丝应小于 0.02%。药皮、药芯和焊剂的原材料都含有一定的硫，且变动幅度大，应严格控制。

② 用冶金方法脱硫　在焊接冶金中常用锰作为脱硫剂，其脱硫反应（FeS + Mn ═ MnS + Fe）的生成物 MnS 大部分进入熔渣，少量残留在覆层中形成硫化物或氧、硫化物夹渣，因夹渣物多呈点状弥散分布，故危害较小；熔渣中的碱性氧化物 MnO、CaO、MgO 等也能脱硫，其生成物也进入熔渣；增加熔渣的碱度或渣中加入 CaF_2 均可提高脱硫能力。

2) 磷的危害及控制　在液态铁中磷的溶解量较大，并主要以 Fe_2P 和 Fe_3P 的形式存在，而磷在固态铁中的溶解度只有千分之几。在熔池快速结晶时磷易发生偏析。磷与铁和镍还可以形成低熔点共晶。既硬又脆的磷化铁常分布于晶界处，它不仅减弱了晶粒之间的结合力，也增加了覆层金属的冷脆性，即降低了冲击韧度。焊接奥氏体不锈钢或填充金属碳含量较高时，磷也促使形成结晶裂纹。

为减少覆层金属的磷含量，首先要限制基材、填充金属（堆焊材料）、药皮、焊剂中的磷含量。药皮和焊剂中的锰矿是导致覆层金属增磷的主要来源。磷可由熔渣向熔敷金属过渡或相反。试验表明，当焊剂中磷含量大于 0.03% 时，磷可由熔渣向熔敷金属过渡，减少焊剂中的磷含量可使覆层磷含量减少。磷一旦进入液态金属就应采用脱磷的方法将其清除。增加渣中的 CaO 和 FeO 的浓度有利于熔池脱硫。实际上焊接时脱磷较脱硫更为困难，碱性焊条和酸性焊条的脱硫效果都不理想，目前的主要办法还是严格控制原材料的磷含量。

2.2　合金元素的控制

堆焊时，把所需的合金元素通过堆焊材料过渡到覆层中的过程称为合金化。常用的合金化有应用合金焊丝或带极、应用药芯焊丝或药芯焊条、应用合金药皮或粘结焊剂、应用合金粉末等方式。由于填充的堆焊材料在熔池中要与基体材料混合而被稀释，在高温下合金元素要烧损，覆层成分不可能与填充的堆焊材料完全相同。

(1) 稀释率及合金过渡系数

1) 稀释率　在覆层中局部熔化的基材所占的比例称为稀释率，这一比例 d 可用下式表达：

$$d = B/B + f \tag{3.2-1}$$

式中，d 为稀释率（熔合比）；B 为基材在覆层截面中所占面积；f 为堆焊填充金属在覆层截面中所占面积。

比值 d 应具有熔透的意义，d 值越大，表示基材熔入覆层中的数量越大，所以常称 d 为“熔合比”或“冲淡率”。

若暂不考虑由于冶金反应而造成的成分变化，覆层化学成分将取决于稀释率 d 的大小，在这种情况下，覆层中某一成分 x 的质量分数设为 $[X]_{wo}$，其值应为

$$[X]_{wo} = d\,[X]_B + (1-d)\,[X]_f \tag{3.2-2}$$

式中，$[X]_{wo}$ 为覆层中某元素 X 所应具有的质量分数（未考虑烧损）；$[X]_B$ 为某元素 X 在基材中的质量分数；$[X]_f$ 为某元素 X 在堆焊填充金属中的原始质量分数。

$[X]_B$、$[X]_f$、d 可由技术资料中查得或用化学分析和试验方法得到。

从式 (3.2-2) 可以看出，只要 $[X]_B$ 与 $[X]_f$ 有差别，稀释率 d 就对覆层成分发生影响，而只当 d 趋近零时，才可获得 $[X]_{wo} \approx [X]_f$，此时，称覆层为“熔敷金属”，即覆层接近完全由堆焊材料的熔敷金属所构成。除此而外，覆层均应由熔敷金属与基材按一定熔合比或稀释率相熔合而成。

为保证覆层获得预定的合金成分，必须控制最小的稀释率，一般希望控制 d 不超过 0.1，且力求整个覆层的熔透深度均匀一致。

2) 合金过渡系数　在熔焊条件下，不论采用何种具体焊接工艺方法，堆焊材料（填充金属）中的合金成分均不可能毫不损失地转移过渡到覆层中去，而会有或大或小的烧损。为比较不同合金元素的烧损程度，特定义“过渡系数”如下：

$$\mu_f = [X]_d / [X]_f \tag{3.2-3}$$

式中，μ_f 为合金过渡系数；$[X]_d$ 为实际熔敷金属中某元素 X 的质量分数。

若用药皮焊条添加合金时，还必须考虑药皮质量系数 K_c 的影响，此时 $[X]_f$

$$[X]_f = [X]_s + K_c\,[X]_c \tag{3.2-4}$$

式中，$[X]_s$ 为焊芯（焊丝）中某元素 X 的质量分数；$[X]_c$ 为药皮中某元素 X 的质量分数。

如用焊剂或药芯焊丝的药芯添加合金时，上式中的 K_c 可称为“药粉率”，即熔化 1 g 焊丝或药芯焊丝钢皮同时熔化的药粉量（g）。

由于通过基材熔入覆层的成分一般可以不考虑其烧损，即烧损率可忽略不计，则覆层实际成分的质量分数 $[X]_w$ 可概括为

$$[X]_w = d\,[X]_B + (1-d)\,[X]_f\,\mu_f \tag{3.2-5}$$

$$[X]_w = d\,[X]_B + (1-d)\,[X]_d \tag{3.2-6}$$

若已知 μ_f、d 及有关数据，可从以上公式求出合金元素在覆层中的含量，或相反，根据对覆层（或焊缝）金属成分的要求求出合金元素在堆焊填充金属（焊条或焊剂等）中应具有的含量。

(2) 合金过渡系数的控制

熔焊中，合金元素主要损失于氧化、蒸发和渣中的残留。一般说，凡能减少合金元素损失的因素对提高其过渡系数都是有利的。

1) 合金元素物理化学性质的影响　合金元素的沸点越低，饱和蒸气压越大，焊接时的蒸发损失越大，过渡系数越小。如锰易蒸发，其过渡系数较小。

合金元素对氧的亲和力越大其氧化损失越大，过渡系数越小。例如在 1 600℃时各元素对氧的亲和力由小至大的顺序为：Cu、Ni、Co、Fe、W、Mo、Cr、Mn、V、Si、Ti、Zr、Al。焊接钢时，位于铁左面的元素几乎无氧化损失；位于铁右面靠近铁的元素，氧化损失较小；而右边远离铁的元素其氧化损失严重。如 Ti、Zr、Al 等因对氧的亲和力大一般很难过渡到覆层中去。一般来讲，合金元素过渡系数的大小次序与该元素氧化物标准生成自由焓 ΔG^0 的排列次序是大体一致的。图 3.2-4 列出的 ΔG^0 与温度的关系可供参考。

当堆焊填充金属中含有多种合金元素，其中对氧亲和力较大的元素将因其自身的氧化而减少其他元素的氧化损失，提高它们的过渡系数。例如，碱性药皮中加入铝和钛可提高硅和锰的过渡系数。

为了提高合金过渡系数，应尽量避免采用对氧亲和力大的焊接材料。

2) 药皮（焊剂）成分的控制　药皮或焊剂的成分决定

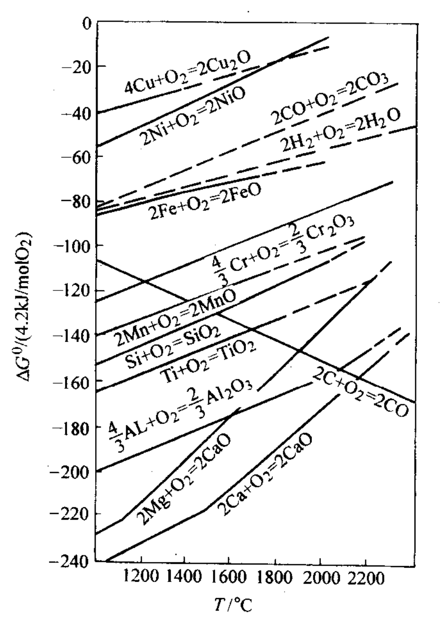


图 3.2-4　氧化物的 ΔG^0 与温度 T 的关系
（折合为 1 $molO_2$）

了气相和熔渣的氧化性、熔渣的碱度和粘度等性能，因此对合金过渡系数的影响很大。药皮或焊剂的氧化势越大，则合金过渡系数越小。如表 3.2-2 所示，赤铁矿和大理石的氧化性最强，甚至超过了空气和 CO_2，故合金过渡系数最小。由该表可见，除了 Si 外，其他元素均为烧损情况。相对于焊丝，堆焊熔敷金属增 Si，乃是渗 Si 反应所致，因为焊剂含有 SiO_2 20%左右，焊丝中的各元素均可与熔融焊剂（熔渣）中的 SiO_2 发生置换反应：

$$(SiO_2) + 2\,[Me] \rightleftharpoons [Si] + 2\,(MeO) \tag{3.2-7}$$

Me 代表 Fe、C、Cr、Mn、W、V，与 SiO_2 反应后置换出 Si 而形成氧化物 MeO（FeO、CO、Cr_2O_3、MnO、WO_3、V_2O_3）。焊接时弧柱空间高温是极为有利的促使发生置换渗硅反应的条件。

表 3.2-2　合金元素的过渡系数

焊接方法	焊　丝	药皮或焊剂	过　渡　系　数								
			C	Si	Mn	Cr	W	V	Nb	Mo	Ni
空气中无保护焊	H70W10Cr3Mn2V	—	0.54	0.75	0.67	0.99	0.94	0.85	—	—	—
	H18CrMnSiA	—	0.30	0.80	0.67	0.92	—	—	—	—	—
氩弧焊	H70W10Cr3Mn2V	—	0.80	0.79	0.88	0.99	0.99	0.98	—	—	—
埋弧焊	H70W10Cr3Mn2V	251	0.53	2.03	0.59	0.83	0.83	0.78	—	—	—
	H70W10Cr3Mn2V	431	0.33	2.25	1.13	0.70	0.80	0.77	—	—	—
CO_2 保护焊	H70W10Cr3Mn2V	—	0.29	0.72	0.60	0.94	0.96	0.68	—	—	—
	H18CrMnSiA	—	0.60	0.71	0.69	0.92	—	—	—	—	—
焊条电弧焊	H18CrMnSiA	赤铁矿（$K_c = 0.3$）	0.22	0.02	0.05	0.25	—	—	—	—	—
	H18CrMnSiA	大理石（$K_c = 0.3$）	0.28	0.10	0.14	0.43	—	—	—	—	—
	H18CrMnSiA	氟化钙（$K_c = 0.3$）	0.67	0.88	0.38	0.89	—	—	—	—	—
	H18CrMnSiA	CaO-BaO-Al_2O_3 80%，氟化钙 20%	0.57	0.88	0.70	0.95	—	—	—	—	—
	H18CrMnSiA	硅（$K_c = 0.3$）	0.20	0.75	0.18	0.80	—	—	—	—	—
	H08A	钛钙型（$K_c = 0.68$）	—	0.71	0.38	0.77	Ti = 0.125	0.52	0.80	0.60	0.96
	H08A	氧化铁型	—	0.14 ~ 0.27	0.08 ~ 0.12	0.64	—	—	—	0.71	—
	H08A	低氢型	—	0.14 ~ 0.27	0.45 ~ 0.55	0.72 ~ 0.82	—	0.59 ~ 0.64	—	0.83 ~ 0.86	—
Ar + O_2 5%	H18CrMnSiA	—	0.60	0.71	0.69	0.92	—	—	—	—	—
Ar + O_2 5%	H10MnSi	—	0.59	0.32	0.41	—	—	—	—	—	—

表 3.2-2 的数据表明，氧化造成的烧损是明显的，其中 Mn 的烧损还包括蒸发损失在内。值得指出的是，即使在工业纯氩的焊接条件下也有合金烧损，而在 CO_2 介质中焊接时，由于 CO_2 与熔融金属接触中供氧更为有利，合金成分的烧损比在空气中还要厉害。

试验表明，随着药皮或焊剂中合金元素含量的增加，其过渡系数逐渐增大。最后趋于一定值，如图 3.2-5。药皮或焊剂的氧化性和元素对氧的亲和力越大，合金元素含量对过渡系数的影响越大。当合金元素及其氧化物在药皮中共存时，由质量定律可知，能提高该元素的过渡系数。

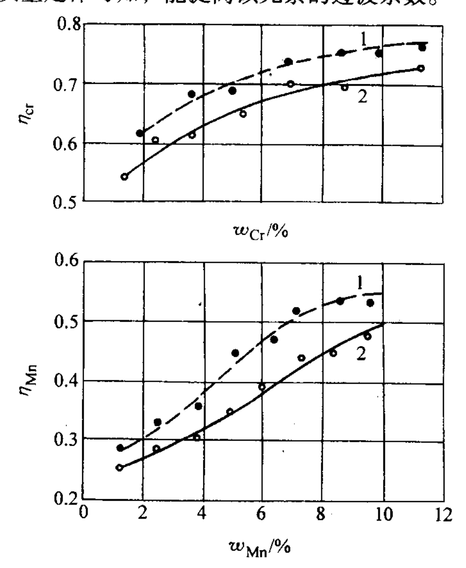


图 3.2-5　锰和铬的过渡系数与其在焊剂中含量的关系

1—正极性；2—负极性

若其他条件相同，当合金元素的氧化物与熔渣的酸碱性相同时，有利于提高过渡系数；而相反时，则会降低过渡系数。

在药皮中合金剂含量不变的情况下，药皮质量系数 K_c 增加，μ_f 减小（参见图 3.2-6）。因为药皮加厚时，合金剂进入金属所通过的平均路程增加，使氧化和残留损失均有所增大。为提高 μ_f 值，可采用双层药皮，里面一层主要加合金剂，外层加造气和造渣剂及脱氧剂。

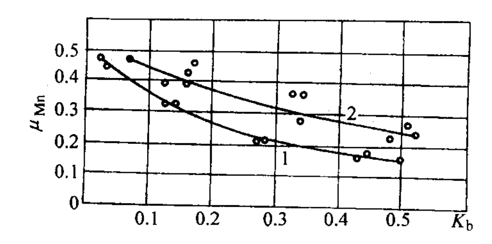


图 3.2-6　锰的过渡系数与 K_c 关系

1—锰含铁 20%；2—锰含铁 50%药皮中大理石和氟化钙的比例为 1.27:1

(3) 焊接方法和焊接规范的控制

为了提高合金过渡系数，应尽量避免采用对氧亲和力大的焊接材料，或创造低氧或无氧的焊接条件，如用无氧焊剂、惰性气体保护，甚至在真空中焊接。

在粘接焊剂埋弧焊时，焊剂的熔化率取决于焊接规范。但不论熔化率如何随焊接电流和电压变化，锰和铬的过渡系数总是随焊剂熔化率的增加而减少。反极性焊接时，μ_f 值较小（图 3.2-5）。因为反极性时焊剂熔化率接近于 1，而正极性时只有 0.45～0.55。

3　熔合区的特点

3.1　熔合区的意义

覆层（焊缝）与基体的界面，即熔合线，并非一条简单的光整曲线，而是呈不规则的类似锯齿的形状。这种参差不齐的“熔合线”可表明该处是一个熔化不均匀的部位。沿熔合线形成的界面不会是基材与熔敷的覆层间的截然分割的分界面。无论是化学成分或组织特征，在异种金属堆焊结合时，基材与覆层间实际上存在着一个“过渡区”，一般称为“熔合区”。堆焊结合与一般焊接接头具有同样的熔合区特征。由图 3.2-7 可知，所谓熔合区是一个由半熔化区与不完全混合区构成的覆层与基材之间的过渡区。

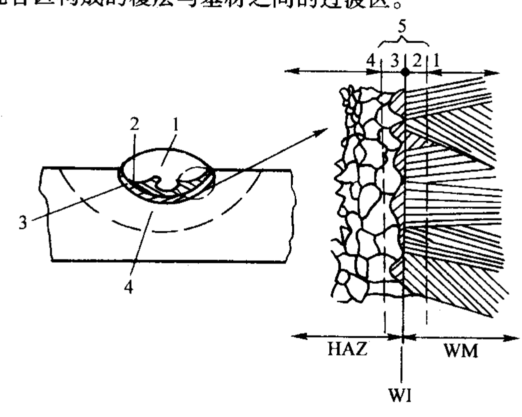


图 3.2-7　熔合区示意图

1—覆层（焊缝，富填充金属成分）；2—不完全混合区（富基体成分）；3—半熔化区；4—基材变质区（真实热影响区）；5—熔合区；WM—焊缝；HAZ—焊接热影响区；WI—覆层（焊缝）与基材的界面，即熔合线

1）半熔化区　焊接条件下，不仅由于电弧熔滴的过渡特性或电弧吹力作用，可能带来基材熔化的不均匀性，而且由于基材最有利的导热方向有差异，也会产生不均匀的熔化现象。尤其不能忽视的是基材中各点的溶质分布并不均匀，其有效熔化温度也就各不相同，与理论上的熔化温度有一定偏差，其结果必然是同时存在局部熔化部位和局部不熔化部位，这种固液两相共存的部位称为“半熔化区”。半熔化区的宽度大小与实际温度梯度 G 的大小有关，如图 3.2-8 所示。因为只有当有效熔化温度低于实际作用的瞬时温度才能发生熔化，所以 G 越大半熔化区就越小。假设有效液相线为 T_L，有效固相线为 T_S，实际温度梯度为 G，半熔化区宽度 w 可由下式估计：

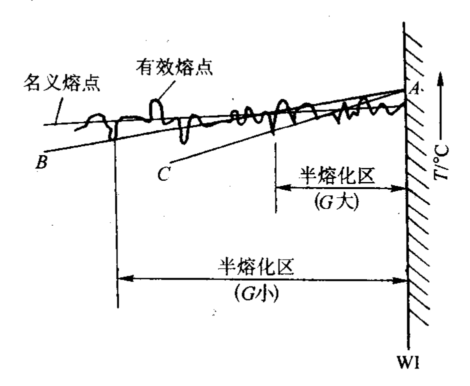


图 3.2-8　半熔化区的形成示意图

AB—温度梯度 G 较小时的瞬时温度分布；AC—温度梯度 G 较大时的瞬时温度分布

$$w = | (T_L - T_S) / G | \quad (3.2\text{-}8)$$

式中，$G = \Delta T/\Delta z$，其中 Δz 为距离增量，ΔT 为峰值温度增量。

对于碳钢、低合金钢熔合区附近的温度梯度约为 300 ~ 80℃/ mm，液固相线的温度范围约 40℃，因此在一般熔化焊的条件下，$w = 40/(300 \sim 80) = 0.133 \sim 0.50$ mm。

2）不完全混合区　图 3.2-7 中的区域 2 显然是已经经历了熔化和凝固过程，应属于焊缝或覆层金属的一部分。但由电子探针分析结果发现，其成分富集基材成分且有过渡变化，图 3.2-9 即为一例，表明在这一过渡区域基材成分与填充金属成分未能均匀混合，故称为“不完全混合区”。在不完全混合区内存在化学不均匀性，由界面 WI 开始，化学成分由富基材成分逐渐变为富填充金属成分。这种化学不均匀性的存在是与凝固过程有关的，所以该区也可称为“凝固过渡层”。

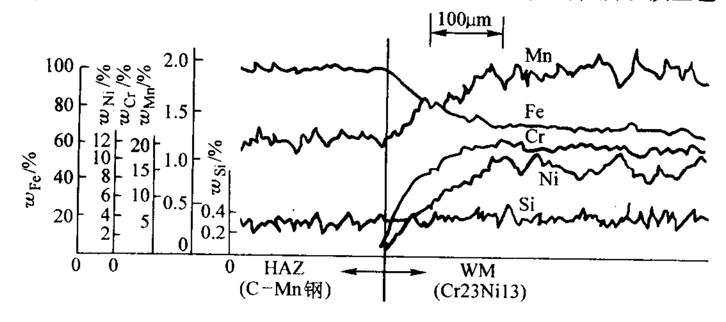


图 3.2-9　异种钢的熔合区中的成分不均匀性

3.2　熔合区的特征

熔合区最大的特征是具有明显的化学不均匀性，从而引起组织的不均匀性，以致给堆焊结合区的物理-化学性能带来很大的影响。熔合区常常可能成为最薄弱的环节，脆性开裂或焊接裂纹都容易在这一部位发生和发展。

（1）凝固过渡层的特性

1）稀释率的影响　凝固过渡层的形成主要与堆焊填充金属和基材的差异有关，两者相差越明显，不完全混合的程度越大，凝固过渡层越显著。凝固过渡层受稀释率的影响最大。在稀释率一定时，熔合区在液态存在的时间越长，或熔融金属流动性越好，有利于基材与填充金属的混合，则凝固过渡层会有所减小。

由于焊接方法及线能量对稀释率和熔合区在液态存在的时间都有影响，所以条件不同时所得到的凝固过渡层的宽度数据并不一致。由图 3.2-10 可见，异种钢焊接时手工焊焊缝的凝固过渡层的宽度大体为 0.4 ~ 0.6 mm，埋弧自动焊焊缝的凝固过渡层的宽度大体为 0.25 ~ 0.5 mm。

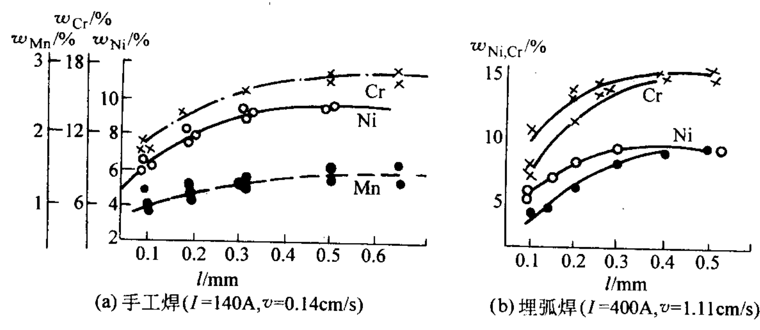


图 3.2-10　凝固过渡层中的 Cr、Ni、Mn 的变化
（基材—低碳钢，焊条—Cr19Ni12Mo）

一般来讲，焊接电流增大，基材熔深即增大，则稀释率相应增大，从而要改变覆层（焊缝）成分。稀释率对凝固过渡层有明显影响。例如用高合金钢焊条 Cr20Ni10Mn6 焊接超高强钢 25SiMnMo，焊接电流由 170 A 增大到 320 A 时，其焊缝平均成分（%）中 Cr 由 13.88 变为 8.79，Ni 由 6.73 变为 4.86，Mn 由 3.78 变为 3.43。可以推之，凝固过渡层的成分必然更不同于焊条金属。

2）堆焊填充金属成分的影响　对于大多数异种钢堆焊而言，堆焊填充金属成分对凝固过渡层成分和组织的影响很大。兹以不锈钢焊条在结构钢（碳钢、Cr-Mo 钢等）表面堆焊为例稍作说明。

图 3.2-11 为经典的焊缝组织图（Schaeffler 图），其横坐标为铬当量 Cr_{eq}，纵坐标为镍当量 Ni_{eq}，其值分别为

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0.5Nb + 1.5Si \quad (3.2\text{-}9)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0.5Mn \quad (3.2\text{-}10)$$

这是基于钢中元素可分为两类：铁素体化元素和奥氏体化元素。铁素体化元素以 Cr 为代表，其他铁素体化元素按其作用分别折算成当量的 Cr，即为铬当量 Cr_{eq}；奥氏体化元素以 Ni 为代表，其他奥氏体化元素折算成当量的 Ni，即为镍当量 Ni_{eq}。Schaeffler 图初建立时，考虑的合金元素有限，如计算式（3.2-9）及式（3.2-10）所示；后来几经修正，认为可以采用下列计算式：

$$Cr_{eq} = Cr + 1.37Mo + 1.5Si + 2Nb + 3Ti \quad (3.2\text{-}11)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0.31Mn + Cu + 14.2N + 22C \quad (3.2\text{-}12)$$

已知稀释率 d 及金属成分，利用 Schaeffler 图可以求得堆焊金属的平均成分。设基材为 m，堆焊材料的熔敷金属为 f。如 m 为低碳钢，w（C）= 0.25%，w（Mn）= 0.6%，w（Si）= 0.5%，其 Cr_{eq} 和 Ni_{eq} 分别为 0.75%，5.7%，是按式（3.2-11）及式（3.2-12）计算的。选定 f 为 E308，其熔敷金属组成为：w(Cr) = 19%，w（Ni）= 10%，w（Mn）= 1.5%，w（Si）= 0.8%，w（C）= 0.08%，则 Cr_{eq} = 20.2%，Ni_{eq} = 12.2%。取稀释率 d = 0.3，设堆焊金属为 w_1，其 Cr_{eq} 与 Ni_{eq} 分别为

$$Cr_{eq}(w_1) = 0.3 \times 0.75 + (1-0.3) \times 20.2 = 14.4\%$$

$$Ni_{eq}(w_1) = 0.3 \times 5.7 + (1-0.3) \times 12.2 = 10.3\%$$

将 w_1 标于图 3.2-11 中，所得组织为 A + M，即会出现硬脆马氏体（M）。



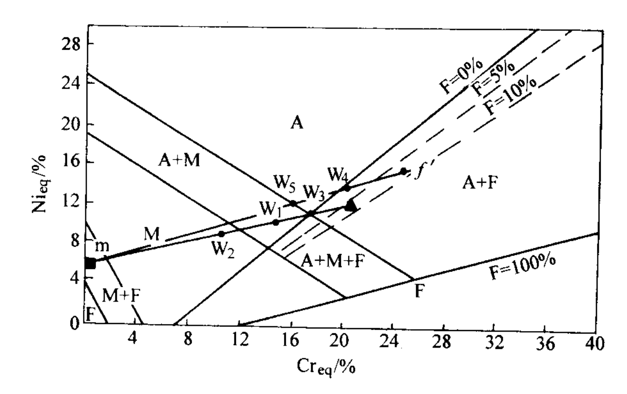


图 3.2-11　Schaeffler 图

A—奥氏体；F—铁素体；M—马氏体

由于熔合区局部的稀释率 d 远大于堆焊金属的平均情况，设 $d=0.5$，其 Cr_{eq} 及 Ni_{eq} 将落于图 3.2-11 中的 w_2 位置，完全为马氏体。实际观察用 E308 焊条堆焊情况，在熔合区可见明显的马氏体带存在。

如选用 E308 而欲避免产生马氏体组织，稀释率 d 必须尽可能减小。但即使 $d \leqslant 0.15\%$，使堆焊金属落于图 3.2-11 中的 w_3 点，也未必能保证熔合区不出现马氏体带。

如改选焊条为 f'，即 E309，其组成为 $w_{Cr}=23\%$，$w_{Ni}=13\%$，$w_{Mn}=1.5\%$，$w_{Si}=0.8\%$，w（C）$=0.08\%$，则 $Cr_{eq}=24.2\%$，$Ni_{eq}=15.2\%$。此时，只要 $d<0.4$，堆焊金属中不会出现马氏体（图 3.2-11 中 W_5）；而当 $d<0.2$ 时，堆焊金属中将是 A + F 组织而无马氏体出现（图 3.2-11 中 W_4）。由于填充金属中 Ni 量提高，实际观察熔合区的组织，虽然仍可见到马氏体带，但已显著减少。Ni 含量对熔合区马氏体带的影响，也可参见图 3.2-12，虽然是高强钢（HT100）焊接情况，但仍可说明问题。图 3.2-12 为 Cr15Ni 系合金焊条含 Ni 量对凝固过渡层中马氏体带的影响。提高 Ni 含量，马氏体带总长 L 减少，且可成为断续状。

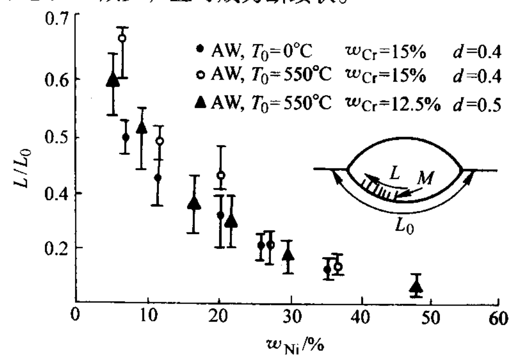


图 3.2-12　异种钢焊接时 Ni 含量对凝固过渡层中马氏体带的影响

（基体材料为高强钢，焊条为 Cr15Ni 系合金）

AW—焊态；T_0—预热温度；d—稀释率；

L_0—熔合线全长；L—沿熔合线马氏体带总长

熔合区马氏体带的存在，将降低韧性，并促使开裂倾向增大。为此，除控制成分，如提高 Ni 量，堆焊实践中一般要求严格限制稀释率，常常要求 $d \leqslant 0.1$。

用异质焊条补焊灰铸铁时常常会在熔合区见到“白口”组织，硬脆而易裂，且难以加工。一般认为含 Ni 焊条有利于减少白口，但是并不都能获得满意的结果，有时仍可见到白口组织，这也和凝固过渡层的存在有关。实验指出，凝固过渡层中含 Ni 量大体上不足 15% 的区域的宽度越大，越容易产生白口（见图 3.2-13）。采用含 Ni55% 的 Ni-Fe 焊条补焊灰铸铁的点状缺欠时，凝固过渡层中 Ni 的质量分数与补焊时间长短有关。补焊时间 $t=5$ s 时，凝固过渡层中 Ni 不足 15% 的区域宽度达 120 μm 以上，熔合区存在明显的白口；当补焊点缺欠的时间 $t=24$ s 时，Ni 不足 15% 的区域的宽度仅 20 μm 左右，基本无白口组织。此处所说补焊时间，因为是点缺欠补焊，所以实际是熔池存在时间。因此，增长时间有利于焊条金属成分有条件运动到熔合线，从而使凝固过渡层中的平均 Ni 量升高。由图 3.2-13 还可看到，用纯 Ni 焊条有利，虽然 $t=3$ s，Ni 不足 15% 的区域宽度也仅有 50 μm 左右，也未见到白口组织。

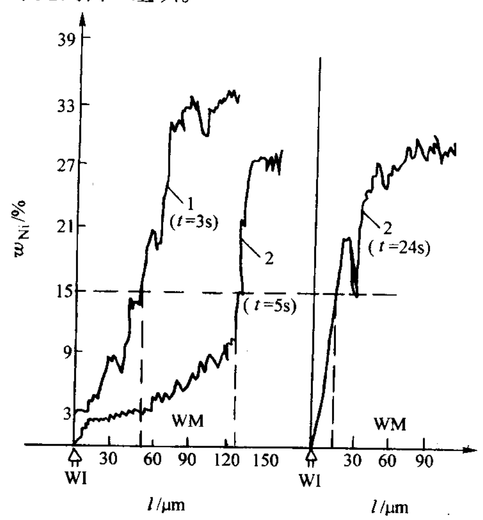


图 3.2-13　灰铸铁点状缺欠补焊时凝固过渡层中 Ni 量的变化

1—纯 Ni 焊条；2—Ni55%-Fe 焊条

（2）碳迁移过渡层的形成

异种钢特别是晶格类型不同的异种钢熔焊时，在熔合区会见到碳迁移现象，如图 3.2-14 所示，碳质量分数在熔合线两侧有突变，在低合金（基材）一侧出现脱碳层，在高合金（堆焊覆层）一侧出现增碳层。单道焊时，如果在焊态还不能清楚地见到碳迁移现象，则在焊后再次加热（焊后热处理或高温服役运行）时，就可看得十分清楚。多道焊时在焊态就能见到碳迁移现象。同位素 C^{14} 自射线照相可证明脱碳层与增碳层的存在。也可通过测定硬度间接判定碳迁移现象，如图 3.2-15 所示。增碳层是由于碳扩散迁移而析出碳化物（呈黑色），会显示高硬度，脱碳层常显示低硬度的铁素体带组织（呈白色）。

之所以只看到碳的迁移现象，是因为作为间隙原子的碳，其扩散性能要比其他溶质元素大 $10^4 \sim 10^6$ 倍（不论在 α-Fe 或 γ-Fe 中），而且在所有温度下，碳在 α-Fe 中的扩散活动能力均大于在 γ-Fe 中的扩散活动能力。从根本上讲，体系中某物质的扩散迁移，是受其体系的化学位所支配的，而化学位又与其活度有密切关系，因活度与浓度之间存在一个活

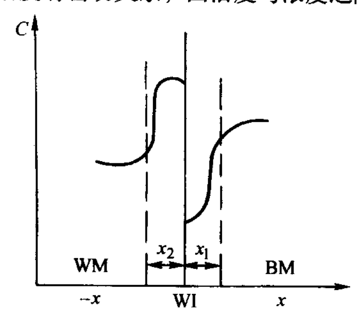


图 3.2-14　异种钢熔合区的脱碳层与增碳层

BM—基材；WM—堆焊覆层；

WI—结合界面（熔合线）；x_1—脱碳层宽度；x_2—增碳层宽度

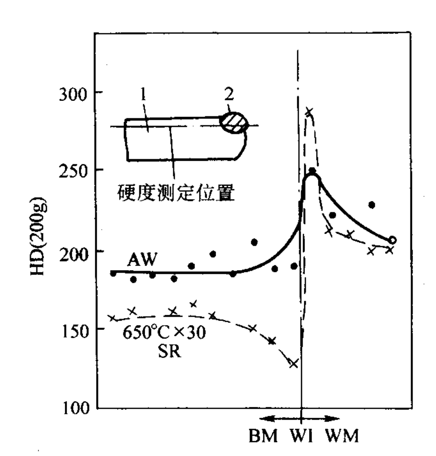


图 3.2-15 异种钢接头的脱碳层与增碳层硬度变化特征
SR—消应力回火处理；1—低碳钢；2—Cr23Ni13

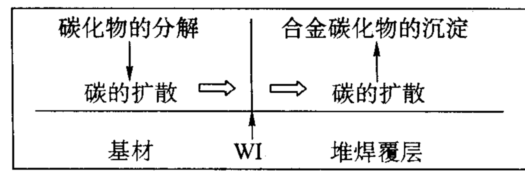
度系数，所以，活度系数对化学位有很大影响。由于在不同条件下（例如，相结构和状态不同，其他成分的存在等）活度系数可有很大变化，以致常常会出现浓度增大但活度反而变小的情况，也就是说浓度梯度与活度梯度并不一定一致，其结果就会见到"上坡"扩散现象。熔合区的碳迁移就具有"上坡"扩散特征。

除了原子活动能力强这一因素外，影响碳迁移的还有以下几种因素。

1）固液相碳分配特性　对于钢铁材料，大多数情况下，溶质元素在液相中的溶解度都比在固相中要大，而碳的分布系数（某元素的分布系数为其在结晶温度下在固态和液态金属中的溶解度的比值）$k_0=0.13$ 是很小的。k_0 值小，表示碳在固相中的化学位高于在液相中的化学位，因而趋向于从固相向液相扩散。熔合区正是存在固液相共存的有利条件，碳易于自基材半熔化区向熔池中扩散。但固液相共存时间有限，很快开始联生结晶，由基材扩散来的碳只能集结在熔合线附近，而来不及向较远处扩散。这样当覆层凝固后，在熔合线两侧即可见到增碳和脱碳的碳迁移现象。

通过计算得出，在熔合线两侧，低碳钢基材碳量由原始的0.12%降到最低为0.019%；覆层碳量则由焊条初始的0.10%增至最高为0.145%。并且固液相接触作用时间增长，增碳层和脱碳层也增大。埋弧焊一般比手工焊的熔池存在时间长，更容易见到碳迁移现象。

2）化学成分的作用　化学成分是影响碳的活度系数的主要因素之一。一般认为从基材到覆层的碳迁移过程不仅出现于加热熔化时期，也会出现于冷却过程。二次加热（焊后回火或多层焊）时更会促使碳迁移进行。碳的迁移过程可示意地描述如下：



即基材碳化物分解→固溶碳向熔合线扩散→碳自熔合线扩散移开→合金碳化物沉淀。由此可知，碳化物的分解与形成对碳迁移有决定性的影响。表3.2-3的铁碳合金中不同溶质元素 x 与碳的相互影响系数 e_c^x，能表示该溶质元素对碳的活度的影响。e_c^x 为正值时，增大碳的活度系数；e_c^x 为负值时，降低碳的活度系数。其绝对值越大，影响越大。表中列出的数值虽由于来源不同而有一些差异，但总的看来，碳化物形成元素（Cr、Mo、V、Nb、Mn等）都会降低碳的活度系数；而非碳化物形成元素（如Si、Al、Ni等）都会增大碳的活度系数。并且在液态和固态中的影响趋势是一致的。

表 3.2-3 碳的相互影响系数 e_c^x（Fe-C 合金）

溶质元素 x	e_c^x 液 相	γ 相	α 相
C	－（+0.19）	—	—
Al	+2.3	—	—
Si	+3.6（+0.106）	+4.2	+5.0
Ni	+1.4	+1.7	—
Cr	−2.0（−0.024）	−4.3	−28.6
Mn	−0.2（−0.002）	−1.7	−40.0
Mo	−1.5（−0.009）	−3.5	—
V	−3.5（−0.038）	−13.0	—
Nb	−10.0（−0.06）	—	—

注：表中括号内的数据引自别的来源。

在熔合线两侧有碳的迁移，说明存在碳的活度差。显然，若基材中存在较多碳化物形成元素时，即碳化物为稳定的合金碳化物时，则碳的活度系数势必低下，从而减弱碳的迁移。而当堆焊金属中有较多碳化物形成元素时，势必降低其中碳的活度系数，从而促使碳易于自基材向堆焊层迁移。由图3.2-16可见，各元素对碳化合力强弱不同，其影响亦不同，按从弱到强排列的次序为：Mn、Cr、Mo、W、V、Nb，且含量越多，影响越大。

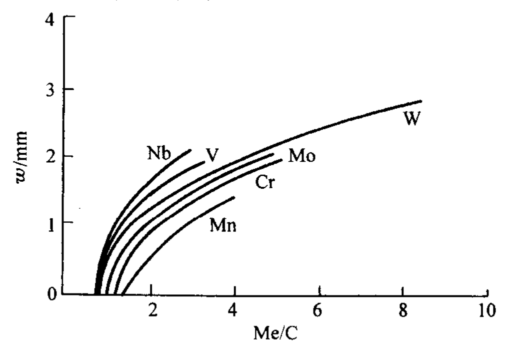


图 3.2-16 堆焊覆层中碳化物形成元素 Me 对基体（低碳钢）脱碳层宽度 w 的影响
（700℃×100 h 回火）

由此可知，为减小熔合区的碳迁移，如有可能，堆焊填充金属不应含有碳化物形成元素，特别是避免强碳化物形成元素的存在；相反，应尽可能含有较多非碳化物形成元素，特别要重视Ni的作用，Ni可以显著地减少脱碳层和增碳层的宽度。对于基材而言，最好含有强碳化物形成元素，但这并非总有可能，因为基材成分一般不可改变。当采用含有较多强碳化物形成元素的堆焊填充金属时，在正式堆焊前预先在基材的堆焊工作面熔敷一层"隔离层"（Buttering）应是有益的。

3）晶体结构的作用　由表3.2-3可见，碳在α-Fe中的活度系数大于在γ-Fe中的活度系数，而在固态时又比在液态时大一些。因此，当基材是α结构（体心立方结构），而堆焊覆层是γ结构（面心立方结构）时，就非常有利于碳自基材向堆焊覆层迁移。用奥氏体钢或合金堆焊材料在结构钢上堆焊，正是这种情况。而当基材与覆层具有相同的晶体结构时，碳的迁移只取决于其他溶质对活度的影响。在焊缝冷却过程中，在同类的α钢焊接时，基材与覆层晶体结构的差别主要是两者的临界点 A_3 的差别所造成；在α类钢用γ类合金堆焊时，基材与覆层晶体结构的差别则取决于基材的 A_3 的高低（因γ不发生相变）。由于 A_3 的不同，基材与覆层处在不同晶体结构状态的时间越长越易于促使碳的迁移。

4）后回火的作用　在焊态下，碳迁移现象一般并不明显。而当再次受热，如多层焊或焊后回火加热，碳迁移将变



得明显。加热温度与时间的综合影响，可用“回火参数”P来概括，表达式如下：

$$P = T(\lg t + 10) \times 10^{-3} \quad (3.2\text{-}13)$$

式中，T为加热温度，K；t为加热时间，h。

可见，加热温度影响最大。在不超过Ac_3以前，加热温度越高，碳迁移现象越严重。图 3.2-17 表明，回火参数P增大，脱碳层和增碳层宽度均增大。

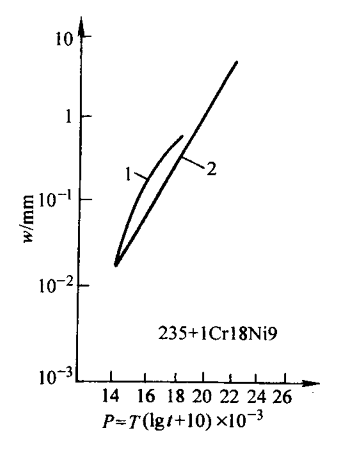


图 3.2-17　回火参数（P）对增碳层及脱碳层宽度（w）的影响
1—增碳层；2—脱碳层

（3）晶界液化现象

下列一些过程常造成半熔化区的化学不均匀性：

1）晶界发生迁移，从而使 C、S、P 等扩散物质被推动而析集于晶界；

2）基材的带状偏析组织与原奥氏体晶界交合时的局部熔化而造成的溶质偏析；

3）共存固液相间的相互作用，使溶质易于转入液相之中，从而使偏析增大；

4）不均匀的局部熔化所造成的溶质偏析，该现象与晶格位相不同的晶界具有不同的能量有关；

5）不均匀的新相沉淀（硫化物、碳化物、氮化物）。

晶界偏析常常会促使在真实固相线以下产生所谓晶界局部熔化现象。一般来讲，加热过程的不平衡性增大时，易于在晶界产生局部液化现象。晶界局部液化温度的降低，与金属的成分和组织有很大关系。在发生晶界液化时由于塑性变形的作用，很容易形成大小不同的空穴及微裂纹等缺陷。

（4）物理不均匀性

在半熔化区，由于不平衡加热与冷却，还会出现空位和位错的聚集或重新分布，这是一种物理不均匀性，可能成为延迟裂纹之源。

堆焊时的高温加热可促使形成空位，因为原子的热振动加强有利于激发原子离开平衡位置，而削弱原子的键合力。同时塑性变形也促使形成空穴。塑性变形越大越易于形成空穴。而且空穴往往趋向于向应力集中部位扩散运动。

（5）剩余应力的形成

熔合区的物理－化学不均匀性以及力学性能不均匀性，尤其是异类钢或合金，热导率与线胀系数有较大差别时，总会引起剩余应力的形成，而且这种剩余应力往往难以消除。如图 3.2-18 所示，在焊态时，熔合线（WI）外基体一侧承受压应力，而熔合线另一侧则承受拉应力；焊后700℃×2 h 回火后，并未能消除应力，只是分布特征稍行变化而已。照理，回火加热过程中应当发生应力松弛过程，但在冷却过程中，随着弹性性能的恢复，由于异种钢熔合区不均匀的热收缩性，将会重新引起剩余应力。

所以，堆焊填充金属的设计或选定，最好考虑其线胀系数尽可能与基材相接近。

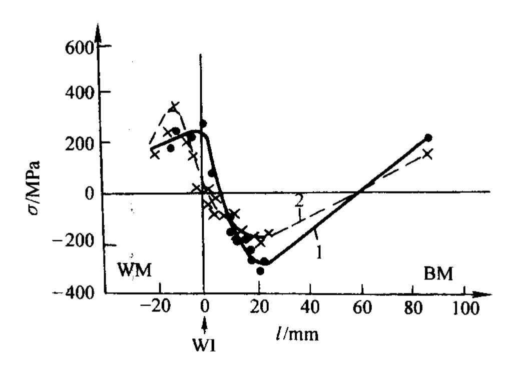


图 3.2-18　异种钢接头的剩余应力 σ
（BM—20Cr3MoWV 钢，WM—Cr25Ni20 钢）
1—焊态；2—700℃×2 h 回火

4　基材的受热变质

焊接时在热源的作用下，邻近焊道的固态基材发生明显的组织或性能变化的区域，称为焊接热影响区（HAZ）或近缝区、变质区。

焊接加热和冷却是一个局部的动态过程，与整体均匀加热和冷却的热处理过程有本质的不同。况且，堆焊时所选定的基材理应是各项性能均已适用的优质金属，并不需要再次进行加热与冷却的处理。但在堆焊过程中，基材却承受了不均匀的加热作用，以致基材上堆焊层附近各点总要进行着自发的“特殊的热处理”。其结果会引起不均匀的组织或性能变化，即发生了变质。造成热影响区组织性能不均匀的根本原因是其各部位所经历的热循环不同。现代各种焊接方法的焊接质量不仅决定于覆层（焊缝），同时也决定于焊接热影响区。

4.1　焊接热循环

在焊接热源的作用下，焊件上某点的温度随时间的变化过程称为焊接热循环。图 3.2-19 为低合金钢焊条电弧焊时实测的基材上不同点的焊接热循环曲线。可以看出，离堆焊焊道越近的其加热速度越大，加热所达到的峰值温度越高，而且冷却速度也越大，特别是加热速度比冷却速度大得多。

决定焊接热循环特征的基本参数有以下四个。

1）加热速度　不同的焊接方法、工艺因素、工件尺寸和材料等都影响加热速度。

2）最高加热温度（峰值温度）　距焊道越近其峰值温度越高。

3）在相变温度以上停留的时间　该时间越长越有利于奥氏体的均匀化过程，但同时易使晶粒长大。

4）冷却速度　它是决定热影响区组织和性能的最重要的参数之一。冷却速度是指工件上某点的某一瞬时温度的冷却速度。也可采用某一温度范围内的冷却时间来表征冷却的快慢。如 800～500℃的冷却时间 $\Delta t_{8/5}$，800～300℃的冷却时间 $\Delta t_{8/3}$ 等，其中最能代表焊接热循环特征的参数是 $\Delta t_{8/5}$。如图 3.2-19 中，油淬的 $\Delta t_{8/5}$ 为 11 s，曲线①与③的 $\Delta t_{8/5}$ 约为 8.5 s。这说明焊接时的冷却速度已大到超过方棒油淬时的冷却速度（指峰值温度超过 A_{c3} 各点）。比较曲线①、②、③可以看出，峰值温度超过 1 000℃以上的各点的冷却速度相差很小。

总之，与一般热处理过程比较，焊接加热不均匀，加热速度与冷却速度很大，在某一高温的保温时间（持续时间）却又非常短促，只不过几秒到十几秒（取决于焊接工艺方法等因素），而最高加热的温度则达到金属熔点。

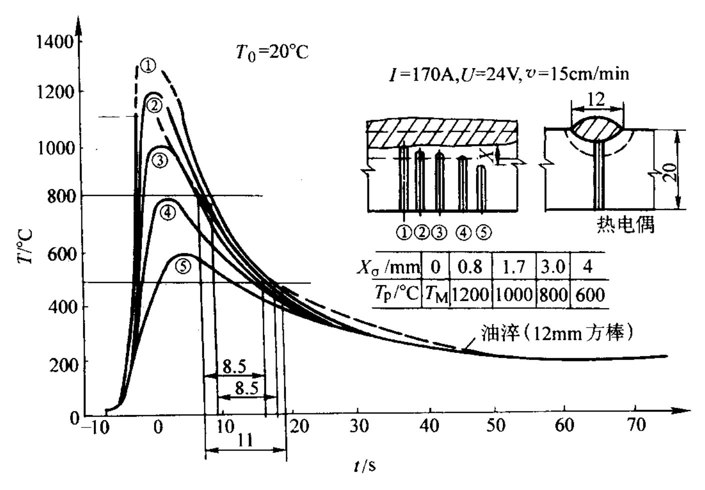


图 3.2-19　低合金钢堆焊焊道邻近各点的焊接热循环

t—电弧通过热电偶正上方时算起的时间

4.2　基材变质问题

(1) 焊接热影响区的组织分布

由于基材焊接热影响区上各点距焊缝的远近不同，其所经历的焊接热循环不同，因而就会出现不同的组织。对于常用的低碳钢和低合金钢（不易淬火钢），在一般焊接条件下，淬火倾向较小，其焊接热影响区的组织可以分为熔合区、过热区、相变重结晶区、不完全重结晶区等区域。低碳钢焊接热影响区各部分所经受的焊接热循环，对照铁碳相图的组织转变可归纳为图 3.2-20 所示，热影响区各部分的组织特征如表 3.2-4 所示。

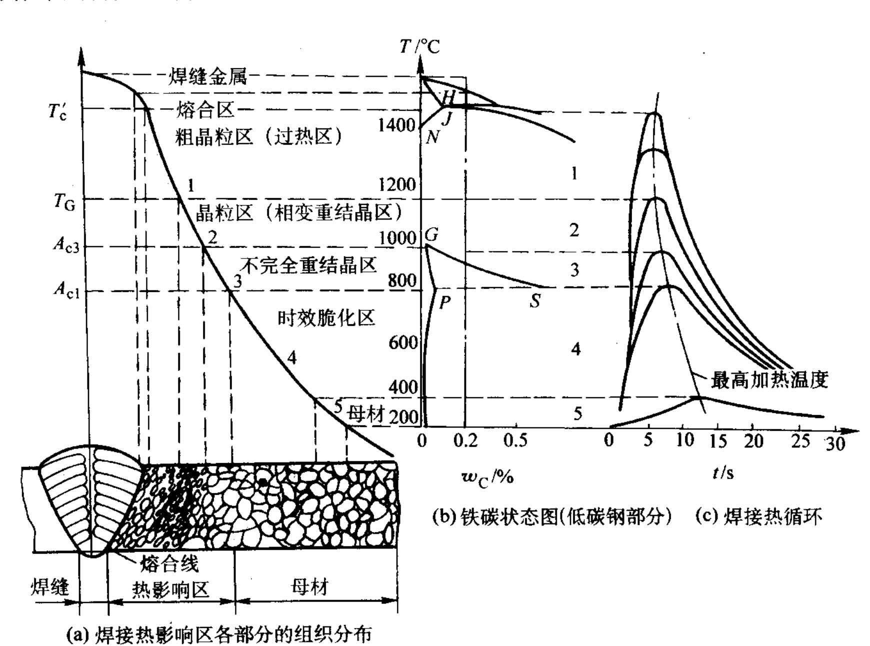


图 3.2-20　焊接热影响区不同温度范围与钢相图的关系

T_G—晶粒长大温度

表 3.2-4　低碳钢焊接热影响区的组织分布特征及性能

部　位	加热温度范围	组织特征及性能	图 3.2-20 上的位置
焊 缝	>1 500℃	铸造组织柱状树枝结晶	1
熔合区及过热区	1 400～1 250℃	晶粒粗大，可能出现魏氏组织，硬化之后易产生裂纹，塑性差	
	1 250～1 100℃	粗晶与细晶交替混合	
相变重结晶	1 100～900℃	晶粒细化，力学性能良好	2
不完全重结晶	900～730℃	粗大铁素体和细小的珠光体、铁素体力学性能不均匀。在急冷的条件下可能出现高碳马氏体	3
时效脆化区	730～300℃	由于热应力及脆化物析出，经时效而产生脆化现象	4
基材	300℃～室温	没有受到热影响的基材部分	5

对于焊接淬硬倾向较大的钢种，包括中碳钢和低碳调质高强钢、中碳调质高强钢，焊接热影响区的组织分布与基材焊前的热处理状态有关。如基材焊前是正火或退火状态，则焊接热影响区的组织可分为完全淬火区和不完全淬火区。前者为加热温度高于 A_{c3} 的区域，其组织特征是形成粗细不同的马氏体；后者为基材被加热到 A_{c1} ~ A_{c3} 温度之间的热影响区，其最后形成的组织是马氏体 + 铁素体，也可能出现索氏体和珠光体。如果基材在焊前处于调质状态，那么焊接热影响区的组织除存在上述的两个区域外还可能存在回火区。该区域内（低于 A_{c1} 的热影响区）组织和性能变化的程度取决于焊前调质处理的回火温度，高于此回火温度的部位将发生回火软化现象。

总之，焊接热影响区的组织分布是不均匀的，该区域常是影响焊接性能的关键部位，是整个焊接接头的薄弱地带。

（2）基材热影响区的硬化与脆化

1）基材热影响区的硬化　HAZ 的硬化倾向，从根本上说取决于基材的化学成分。首先是碳含量，它显著影响奥氏体的稳定性，对硬化倾向的影响最大。碳含量越高，越容易得到马氏体组织。马氏体的硬度随碳含量的增高而增大。低碳马氏体的硬度只有 350 ~ 390HV，而高碳马氏体的硬度可达 600HV。

合金元素的影响与其所处的形态有关。溶于奥氏体时提高淬硬性；而形成未溶碳化物、氮化物时，则可成为非马氏体相变产物非均匀形核的核心，从而细化晶粒，导致淬硬性下降。

调节工艺参数来增大 $\Delta t_{8/5}$，可以在一定程度上降低硬化性，但却增大了高温持续时间，使晶粒粗化；而减小 $\Delta t_{8/5}$，易造成组织硬化这显然在工艺控制上会存在矛盾。由于在晶粒粗大对韧性不利，因而应尽可能减小高温持续时间。为此必须适当减小焊接线能量。

线能量定义为每单位长度焊缝（堆焊金属）从移动电弧输入的能量大小。焊接“线能量”能综合反映焊接的工艺参数，其表达式如下：

$$q_w = IU\eta / v \tag{3.2-14}$$

式中，q_w 为线能量，J/cm；I 为焊接电流，A；U 为电弧电压，V；v 为焊接速度，cm/s；η 为热效率（与焊接方法有关）。

由图 3.2-21 的实验数据可见，减小线能量 q_w 时晶粒直径在减小，但硬度却未因晶粒直径的减小而降低，反而随 q_w 的减小而增大。q_w 对硬度的影响效果与 $\Delta t_{8/5}$ 变化带来的效果完全相同。这说明增大 q_w 时晶粒虽然在粗化，但并未增大奥氏体的稳定性，由于 $\Delta t_{8/5}$ 增大起了主要作用，最终并未增大硬化性。为了减小硬化倾向，既要尽可能降低高温持续时间，以减少晶粒粗化，又必须保证适当缓慢的冷却条件。

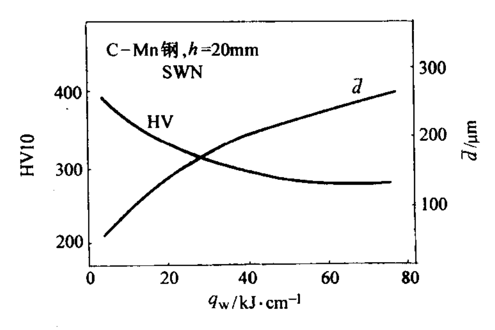


图 3.2-21　焊接线能量对过热区晶粒直径 *d* 和硬度 HV 的影响

2）基材热影响区的脆化　造成脆化的主要原因如下。

① 粗晶脆化　热影响区晶粒长大受到基材化学成分、组织状态、加热温度和时间等多种因素的影响。晶粒粗大严重影响组织的脆性。一般来讲，晶粒越粗，则韧-脆转变温度 VT_{rs} 越高。VT_{rs} 的意义为：以冲击试样断口纤维状部分占 50% 为判据所确定的转变温度。VT_{rs} 越低，反映该金属抗脆断性能越好，即韧性越好；VT_{rs} 升高，则反映脆化倾向增大。如图 3.2-22 所示，VT_{rs} 与 $\ln(d^{-1/2})$ 成线性关系。

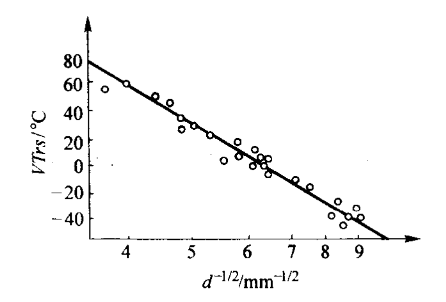


图 3.2-22　晶粒直径 *d* 对韧-脆转变温度 VT_{rs} 的影响

② 析出脆化　某些基材在回火时效过程中，从过饱和固溶体中析出碳化物、氮化物、金属间化合物及其他亚稳定的中间相等，使其强度、硬度和脆性提高，这种现象称为析出脆化。析出物的形态和尺寸对脆化有较大影响。若析出物以弥散的细颗粒分布于晶内或晶界，将有利于改善韧性，而析出物以块状或沿晶界以薄膜状分布时就会成为脆化源。

③ 组织脆化　对于常用的低碳低合金高强钢 HAZ 的组织脆化主要是由于 M-A 组元、上贝氏体、粗大的魏氏组织等所造成。M-A 组元是在粗大铁素体的基底上，由于先形成铁素体而使残留奥氏体的碳浓度增高，连续冷却到 400 ~ 350℃时，残留奥氏体的碳浓度可达 0.5% ~ 0.8%，随后这种高碳奥氏体可转变为高碳马氏体与残留奥氏体的混合物，即 M-A 组元。

基体过热区的组织及韧性与 $\Delta t_{8/5}$ 的关系如图 3.2-23 所示。可见，焊接线能量 q_w 的影响与 $\Delta t_{8/5}$ 是一致的，随着 $\Delta t_{8/5}$ 增大，晶粒逐渐粗化，组织状态则由不平衡的马氏体（M）向平衡的铁素体和珠光体（F + P）变化，其间存在一些中间组织 B_L、(B_{III})、B_U、B_{II} 和 M − A 组元。中间组织均为贝氏体类型。据高碳钢的研究结果，贝氏体分为上贝氏体（B_U）与下贝氏体（B_L）。而据低碳低合金钢研究结果，在连续冷却条件下，贝氏体可有三种形态，即 B_I、B_{II}、B_{III}。B_{II} 相当于 B_U。B_{III} 类似于 B_L，但其铁素体形态及惯习面与 B_L 不同，均为条状而非针片状。B_I 为无碳贝氏体。

M-A 组元只有在中等的冷却速度下才能产生，冷却速度太慢和太快都不能产生；合金化程度较高时，奥氏体的稳定性较大，也不易分解而形成 M-A 组元。一旦出现 M-A 组元，脆性倾向显著增加，即 VT_{rs} 显著增高。

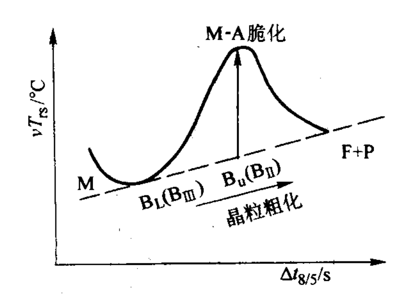


图 3.2-23　过热区组织、韧性（以 VT_{rs} 表示）与 $\Delta t_{8/5}$ 的关系

实践证明，低温回火（<250℃）可以改善 M-A 组元的韧性。

④ 应变实效脆化　对焊接构件进行冷热加工所引起的局部应变、塑性变形，会影响 HAZ 的性能，特别是断裂韧度。

HAZ 的韧性只能通过在可能的情况下调整基材合金元素的体系和采取某些工艺措施在一定的范围内加以改善。如对低合金钢，应控制碳含量，使合金元素的体系为低碳微量多种合金元素的强化体系，使之在焊接冷却时在 HAZ 分布有弥散强化的质点，在组织上能获得低碳马氏体、下贝氏体和针状铁素体等韧性较好的组织。合理制定焊接工艺，正确地选择焊接线能量和预热、后热温度是提高基材韧性的有效措施。由图 3.2-24 可见，对于所考察的 C-Mn 钢而言，为获得最佳的韧性线能量：应控制线能量既不可太大，以免过热致晶粒粗化；又不可过小，以免过分快冷而致组织硬化。

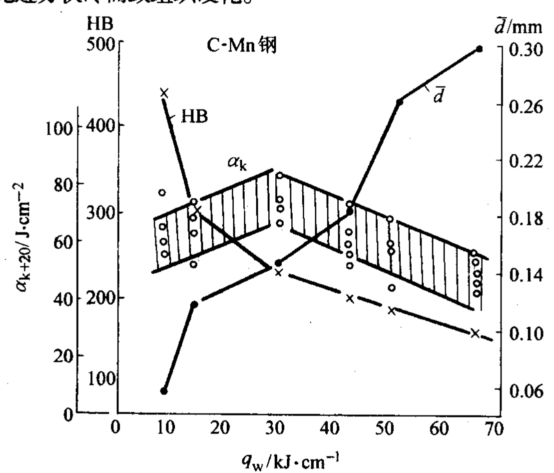


图 3.2-24　过热区韧性（a_K）、硬度（HB）、晶粒直径（$\bar{d}$）与线能量（q_w）的关系

（板厚 16 mm，不预热焊接）

a_{K+20}—U 形缺口冲击试样常温冲击韧度

5　焊接缺陷的控制

所谓“缺欠”，意指“不连续性”，即在其应具有的物理结构上出现的“间断性”。“缺欠”可理解为是一种瑕疵，换言之就是有所欠缺。凡某种缺欠对产品的使用适应性（合用性）可构成危害时，则称此缺欠为“缺陷”。有缺陷，意味着已不合用，而处于应采取措施进行修补或已处于应报废的状态。国际标准化组织 ISO 8402“质量-术语”中，列出两个词条：imperfection（缺欠）及 defect（缺陷）。泛指有所欠缺或瑕疵时，使用“缺欠”一词，只在已不能合于使用要求时，则称此“缺欠”为“缺陷”。由于我国焊接名词术语国家标准 GB/T 3375—1994 已将“缺陷”译为“defect”，并为公众认可，所以，将“imperfection”译为“缺欠”是适宜的。有“缺欠”不一定不合用，但也可能不合用而需报废。必须联系具体产品的“合用性”要求，来分析“缺欠”是否已构成为“缺陷”。合用性准则（fitness－for－purpose）是一个评价产品质量、可靠性和经济性的综合概念。合用性并非绝对概念，而是与具体产品的使用要求有关。

焊接接合上的缺欠可分为工艺缺欠与冶金缺欠。工艺缺欠是焊接时堆焊焊道成形上的缺欠，主要有咬边、焊瘤、未熔合等；冶金缺欠则指由于冶金过程而形成的缺欠，主要是裂纹和气孔。其中，在一般焊接条件下，最多见的缺欠是工艺缺欠。在合金堆焊时，裂纹可能是出现概率较大的缺欠。以下概要地讨论一下裂纹与气孔。

5.1　焊接裂纹及控制

5.1.1　形成裂纹的条件

焊接裂纹可能在焊后立即就能发现，常发现于焊道上，有的肉眼可见，有的需经无损探伤才能发现。有的焊接裂纹可能产生于基体金属熔合区，而且可能焊后不能立即出现，有一定延迟开裂性质。按裂纹产生时期，一般有两种情况。一种是在堆焊层金属从液态到固态凝固的末期（固-液态）产生的裂纹，可称为“热裂纹”。一种是在焊接过程结束，堆焊金属已完全凝固之后，在冷却到接近室温时形成的裂纹，可称为“冷裂纹”。

金属加热时膨胀，冷却时收缩，是基本特性。凡不能自由收缩时，该金属必承受拉伸应变，若金属塑性不足以承受该拉伸应变时，就会产生开裂现象。对于堆焊接头，产生裂纹的临界条件可以表达如下：

$$\delta_{min} \leqslant \varepsilon \tag{3.2-15}$$

式中，ε 为形成裂纹的局部位置实际产生的拉伸应变量；δ_{min} 为形成裂纹的局部位置所具有的最低塑性。

ε 主要与材料的线胀系数有关，也与拘束度有关。与一般焊接条件相比，堆焊时拘束度相对要小一些，是有利之点。但堆焊合金多为高合金，而且是异种金属接头，线胀系数的影响则十分显著，是不利之点。

至于 δ_{min} 则主要取决于材质特性。铸铁焊补时极易在室温附近发生开裂现象，一个重要原因是铸铁本身塑性极低，因本身性脆而不能承受焊接造成的拉伸应变作用，所以产生裂纹。而 Cr-Ni 奥氏体不锈钢堆焊合金，测其力学性能，具有极优异的塑性，但在堆焊层中却常易产生热裂纹，裂纹是沿奥氏体晶界形成的。这说明，在堆焊合金凝固过程中存在致脆因素而导致晶界脆化，因而沿晶界高温开裂。所以，如何提高 δ_{min} 是重要的一环。

5.1.2　热裂纹的产生及控制

（1）热裂纹的产生及其影响因素

热裂纹是在高温下在焊缝金属和焊接热影响区中产生的一种沿晶裂纹。在高温阶段当晶间延性或塑性变形能力 δ_{min} 不足以承受当时发生的应变 ε 时，即发生高温沿晶裂纹。如图 3.2-25 所示，低碳钢等某些金属的凝固冷却过程中的塑性变化曲线上可以看到两个低塑性区，对应这两个“脆性温度区间”，相应出现两种类型的热裂纹：产生于凝固后期的脆性温度区间 Ⅰ 的结晶裂纹或凝固裂纹，以及产生于固态下的脆性温度区间 Ⅱ 的失塑裂纹。此外，还有一些特殊情况下出现的热裂纹，如因过热条件下近缝区局部熔化而出现晶间液膜开裂的液化裂纹等。

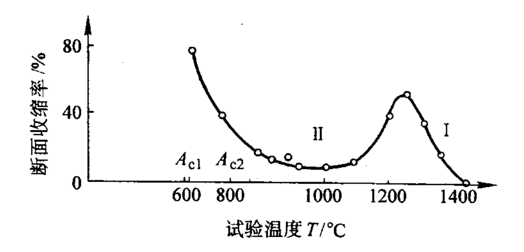


图 3.2-25　低碳钢高温塑性变化曲线

结晶裂纹是热裂纹中的一种普遍形态。一般沿焊缝的轴线连续或断续地分布，从微观上看主要沿晶界或亚晶界分布。热裂纹的沿晶特征主要是富集于晶界的杂质引起的。金属结晶时，先结晶的金属比较纯，后结晶的杂质较多，并富集于境界。钢中的硫、磷等杂质都具有形成低熔点共晶的作用，在金属凝固过程中，低熔点共晶被排挤在境界形成一种“液态薄膜”。由于收缩时受到拉伸应力，这种毫无强度的液态薄膜便被拉裂。

焊缝结晶裂纹的产生主要决定于以下因素。

1）脆性温度区 T_B 的大小　T_B 越大产生结晶裂纹的倾向也越大。



2）在脆性温度区内金属的塑性 塑性越小越容易产生结晶裂纹。

3）在脆性温度区内的应变增长率 增长率越大越容易产生结晶裂纹。

以上三方面中，脆性温度区的大小和金属的塑性主要取决于冶金因素（化学成分、结晶条件、偏析程度、晶粒的大小和方向等）；而应变增长率主要取决于力的因素（被焊金属的热物理性质、焊件的刚度、焊接工艺和温度场的分布等）。在诸因素中化学成分的影响是最本质的。在碳钢和合金钢中，各元素影响如下。

① 硫和磷 能形成多种低熔点共晶，是钢中极易偏析的元素，能显著增大裂纹倾向。

② 碳 能加剧硫、磷等元素的有害作用，是钢中影响结晶裂纹的主要元素，所以常用碳当量来评价钢种焊接性的难易。

③ 锰 具有脱硫作用，能置换 FeS 为 MnS，并使薄膜状 FeS 改变为球状分布，从而提高了焊缝的抗裂性。

④ 硅 是 δ 相形成元素，应有利于消除结晶裂纹，但硅含量超过 0.4%时，易形成硅酸盐夹渣，降低焊缝力学性能。

⑤ 镍 在低合金钢中易与硫形成低熔点共晶，易引起结晶裂纹。

产生裂纹的因素是很复杂的，概括起来主要是冶金因素和力学因素共同作用的结果。

（2）热裂纹的防止措施

1）冶金因素方面

① 控制硫、磷、碳等有害杂质的含量 在被焊金属和焊丝中硫、磷的含量应小于 0.03%～0.04%，对于焊接低碳钢和低合金钢用的焊丝碳含量一般不超过 0.12%；焊接高合金钢时硫、磷的含量必须限制在 0.03%以下，焊丝中的碳含量更要严格限制，甚至要求在 0.03%以下。对一些重要的焊接结构采用碱性焊条和焊剂可以有效控制有害杂质。

以 Mn13 为例，堆焊合金磷含量偏高时，奥氏体晶界会出现较多易熔液膜，因而在凝固后期拉伸应变增大时，易沿此液膜存在的晶界开裂，是为“热裂纹”。高 Ni 钢或合金钢（如 Cr25Ni20，Cr15Ni35，Ni-Cr17Mo17W4）中，不仅硫或磷会造成偏析液膜，硅也会形成偏析共晶液膜，因而均促使产生“热裂纹”。如图 3.2-26 所示，只有限制 Si＜0.3%才可防止产生裂纹。甚至在 Ni 合金焊接中微量 Mg（＜0.12%）也会形成共晶液膜（$Ni + Ni_2Mg$ 共晶），从而促使形成热裂纹。含 Ni 量越高，对杂质偏析越敏感。试比较 Cr25Ni20（25-20）和 Cr18Ni8（18-8）两类不锈钢，如图 3.2-27 所示，在同样含磷（P）量条件下，25-20 比 18-8 更易产生热裂纹。

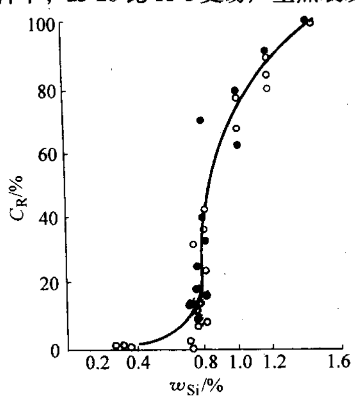


图 3.2-26 Ni 合金焊接时硅质量分数（w_{Si}）对热裂纹的影响
C_R—裂纹率

总之，必须查明不同堆焊合金所敏感的有害杂质，尽可能提高堆焊合金的纯度。

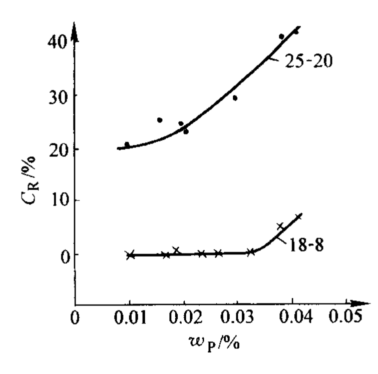


图 3.2-27 磷质量分数（w_P）对不锈钢热裂倾向的影响
C_R—裂纹率

② 向焊缝加入细化晶粒的元素 细化晶粒可以提高焊缝金属的抗裂性。广泛采用的办法是向焊缝加入 Mo、V、Ti、Nb、Zr、Al 和稀土等细化晶粒的元素。其中钛、锆和镧、铈等稀土元素能形成高熔点的硫化物，对消除结晶裂纹有良好作用。

2）工艺方面 工艺方面主要是采用合理的焊接规范，进行预热缓冷，选择合理的接头形式，采用多层焊及注意焊接次序等。

5.1.3 冷裂纹的产生及控制

（1）冷裂纹的产生及其影响因素

冷裂纹是由于材料在室温附近温度下脆化而形成的裂纹。由于冷裂纹往往是在零件的工作温度区间产生，一旦产生后会在工作应力的作用下迅速扩展，造成灾难性事故，因而更具危险性。

冷裂纹多发生在中碳钢、高碳及合金结构钢的焊接接头中，特别是易出现在热影响区。其常见的分布形态主要有以下几种。

① 焊道下裂纹 距熔合线 0.1～0.2 mm 的近缝区中形成的微小裂纹，其走向大体与熔合线平行，也有垂直的。常发生在淬硬倾向大、氢含量较高的焊接热影响区。

② 焊趾和焊根裂纹 常起源于基材与焊缝的交界、且有明显应力集中的缺口部位，即焊缝的焊趾或根部。裂纹经常与焊缝方向一致。组织均为粗大的马氏体。

冷裂纹的发生温度多在 －75～100℃之间；冷裂纹的发生时间，有些焊后不立即出现，这种有潜伏期的冷裂纹可称延迟裂纹；有的焊后立即出现，如淬硬倾向较大的调质钢则无潜伏期。

冷裂纹的形成与被焊钢材的淬硬组织、接头中的氢含量及其分布、接头所处的拘束应力状态密切相关，这三者可称为形成冷裂纹的三大要素。

1）钢种的淬硬倾向 淬硬倾向主要与化学成分、焊接工艺、结构板厚和冷却条件有关。淬硬倾向增加会形成硬而脆的马氏体，裂纹易于形成和扩展。当碳含量较低时，淬硬后得到的是低碳条状马氏体，其韧性较好，裂纹敏感性稍小；而碳含量提高时，就会转变为片状马氏体，由于在片内存在着平行的孪晶，亦称为孪晶马氏体。它硬而脆，对裂纹和氢脆的敏感性特别强。一般来说，钢的组织对裂纹和氢脆的敏感程度大致按下列顺序增加：

铁素体或珠光体——下贝氏体——低碳马氏体——上贝氏体——粒状贝氏体——岛状 M-A 组元——高碳孪晶马氏体。

由于马氏体转变是不平衡转变，相变速度快，因而淬硬还会产生空位和位错等缺陷，它们的聚集会造成裂纹源。

表 3.2-5 简要概括了常见堆焊合金及其组织特点。由此可知，多数堆焊合金的典型组织都存在脆性组织单元，如硬脆马氏体、莱氏体、网状碳化物、共晶等。其中一些碳化物



硬度甚高，如 Cr7C3 的硬度达 1 700HV。所以它们产生裂纹的倾向相当大，并且多半是冷裂性质。

表 3.2-5 堆焊合金及其典型组织特点

类　型	合金系统示例	典　型　组　织
中碳合金钢	5Cr3Mo，5Cr5Mo4，4Mn6Si （C = 0.3% ~ 0.6%）	马氏体 + 残留奥氏体
高碳合金钢	7Cr3Mn2Si，7Cr3SiMoNi （C = 0.6% ~ 1.0%）	马氏体 + 残留奥氏体
中碳热稳定钢	3Cr2W8，5CrMnMo，5W8Cr5Mo2V	马氏体 + 残留奥氏体
高速钢	W18Cr4V（C = 0.7% ~ 1.0%）	马氏体 + 网状碳化物
马氏体钢	2Cr13，3Cr13，4Cr13	马氏体
	Cr12	莱氏体
奥氏体钢	0Cr18Ni9，00Cr23Ni13	奥氏体 + 铁素体
	2Cr18Ni8Si7Mn2	奥氏体 + 硅化物
	Mn13Mo2（C = 1.0%） Mn13Cr13（C≈0.8%）	奥氏体（快冷） 奥氏体 + 碳化物（缓冷）
合金铸铁	Cr30Ni7，Cr28Ni14Si4 （C = 2.5% ~ 5.0%）	奥氏体 + 共晶碳化物 + 残留奥氏体（C = 4% ~ 5%） 马氏体 + 共晶碳化物 + 残留奥氏体（C = 2.5%）
	Cr4Mo4，W9B，Cr5V5 （C = 2.0% ~ 4.0%）	亚共晶组织：马氏体 + 残留奥氏体 + 合金碳化物
碳化钨合金	W45MnSi，W60 （C = 1.5% ~ 4.0%）	基地 + WC、W2C 颗粒（基地：合金钢或铸铁，或镍基合金，或钴基合金）
钴基合金	Co-Cr30W5（C = 0.7% ~ 1.4%）	奥氏体 + 共晶（γ + 碳化物）
	Co-Cr30W12（C = 1.75% ~ 3.0%）	过共晶组织：粗大 CrW 复合碳化物 + 共晶（γ + 碳化物）
镍基合金	Ni-Cr16Si5B4（C = 0.6% ~ 1.0%）	奥氏体 + 碳化物 + 硼化物
	Ni-Cr17Mo17W4（C < 0.1%）	奥氏体 + 金属间化合物

2）氢的作用　氢在金属中有两种形式，一是可以运动的扩散氢，二是不可运动的残留氢。扩散氢在冷裂纹形成中起着重要作用，它决定了裂纹形成过程中的延迟开裂特点及其断口上的氢脆开裂特征，因而许多文献把氢引起的延迟裂纹称为“氢致裂纹”或“氢诱发裂纹”。

一般情况下，基材和焊丝中的氢含量是很少的，焊接材料中的水分、油污、铁锈及空气中的湿气是焊缝金属中富氢的主要来源。

焊接条件下，氢分解成原子或离子状态，并大量溶于熔池中。在随后的冷却和凝固过程中，由于溶解度的急剧下降，氢极力向外逸出。但焊接时的冷却速度很快，使氢来不及逸出而以过饱和状态残存在焊缝内。过饱和的原子氢在金属中极不稳定，即使在室温下也能在晶格中自由扩散，甚至逸出表面，这部分具有活动能力的氢称为“扩散氢”。另一部分过饱和氢进入金属缺陷后成为分子状态的“残留氢”。扩散氢在金属中的扩散行为对其脆化和延迟开裂起着重要作用。

氢在奥氏体（A）中的溶解度要比在铁素体（F）中的溶解度大得多。由于焊缝与近缝区基材的相变不同步，冷却中当焊缝中的 A 已分解转变为 F 时近缝区仍为 A 组织，这样氢很快地越过熔合线向尚未发生分解的近缝区扩散。因氢在 A 中的溶解度大而扩散速度小，在近缝区转变前不能扩散到距熔合线较远的基材中，便在熔合线附近形成了富氢地带。当滞后转变的富氢热影响区发生 A 向马氏体转变时，氢难以扩散离开，便以过饱和状态残留在马氏体中，促使该区域进一步脆化。这就是冷裂纹易于在熔合区产生的原因。若该区域还有缺口存在，则更加剧了裂纹的敏感性。当焊接某些超高强钢时，有时由于焊缝合金成分复杂，使得热影响区的组织转变先于焊缝进行，这时氢就从热影响区向焊缝扩散，就可能在焊缝出现裂纹。

冷裂纹不仅与上述的“相变诱导扩散”有联系，还与氢的“应力诱导扩散”过程有联系。焊接接头在应力的作用下，会在微观缺陷构成的裂纹敏感区域附近形成局部三维应力场。氢具有向该区域扩散的倾向，应力随着氢的扩散而增高，缺口尖端塑性应变也随之加大。当氢扩散聚集的浓度达到临界值时，就会发生启裂并扩展。其后，氢又不断向新的三维应力场扩散、聚集。这种过程周而复始地断续进行，直至成为宏观裂纹。

3）应力的作用　在焊接条件下主要存在以下应力：

不均匀加热及冷却过程中产生的热应力；

金属相变时产生的组织应力；

结构自身拘束条件所造成的应力。

上述三种应力都受到各种条件的拘束，可把三种应力的综合作用统称为拘束应力。为便于研究，有人将其分为“内拘束应力”（即热应力和相变应力）和“外拘束应力”（结构刚度、焊接顺序、受载情况等造成的应力）。

总之，氢、组织和应力三者对冷裂纹的影响是非常复杂的，它们既有各自的内在的规律，又存在相互联系和相互依赖的关系。

(2) 冷裂纹的防止措施

总的原则是控制影响冷裂纹的三大因素，即尽可能地降低拘束应力、消除一切氢的来源及改善组织。



1）冶金措施　尽可能选择抗裂性好的优质钢材和焊接材料。应根据具体情况合理制定堆焊合金系统，注意堆焊金属与基材的合理配合。

在焊接材料的选择上可考虑选用低氢或超低氢焊条，并严格控制焊条药皮的含水量。要重视焊条的防潮，对于某些淬硬倾向不太大的高强钢将焊条进行450℃烘干后使用可防止冷裂纹产生；采用奥氏体焊条即可避免采取预热措施又能防止冷裂纹产生；在焊条中复合加入表面活性元素Te（碲）、Se（硒）和稀土元素Re等可显著提高接头的抗冷裂性能；使用碱性药芯焊丝CO_2气体保护焊，能获得低氢焊缝，改善抗冷裂能力。

2）工艺措施　工艺措施包括正确选择焊接规范、焊前预热、焊后缓冷、焊后后热及焊后热处理等。

确定预热温度时，必须综合考虑钢种成分、焊接材料、坡口形式、焊缝金属氢含量等因素，在这方面有些经验公式可供参考；选用合适的后热工序可适当降低预热温度和代替某些重要焊件的中间热处理。对于一些低合金高强钢厚壁容器的焊接采用后热300～350℃，保温1 h，可避免裂纹，并能使预热温度降低50℃；要尽量降低焊接接头的拘束应力，如设计上应防止焊缝分布过于密集，尽可能消除应力集中部位，特别是缺口效应。

对于表3.2-5中列出的许多产生裂纹倾向大的堆焊合金，为提高其塑性，常常不得不采用高温预热办法来改善组织，有时还要采用“短小焊道”、“分散断续”的施焊工艺，以减小收缩应变。如高碳低合金堆焊合金一般应预热350～400℃；铬-钨、铬-钼热稳定堆焊合金一般应预热400℃，焊后缓冷；高铬马氏体堆焊合金中2Cr13、3Cr13需预热300～400℃，而碳含量大于1%的Cr12一般应预热500℃以上；高铬合金铸铁堆焊合金一般应预热400～600℃。但Mn13奥氏体钢堆焊合金为另一种典型，堆焊后急冷可获得单一奥氏体组织，产生裂纹的倾向显著减小。而若堆焊后缓冷，则得到奥氏体和碳化物的混合组织（见图3.2-28），韧性很差，产生裂纹的倾向明显增大。所以高锰钢堆焊绝对不可进行预热。而是要采用小电流，断续焊，焊后立即浇水冷却，以便减少堆焊区过热。

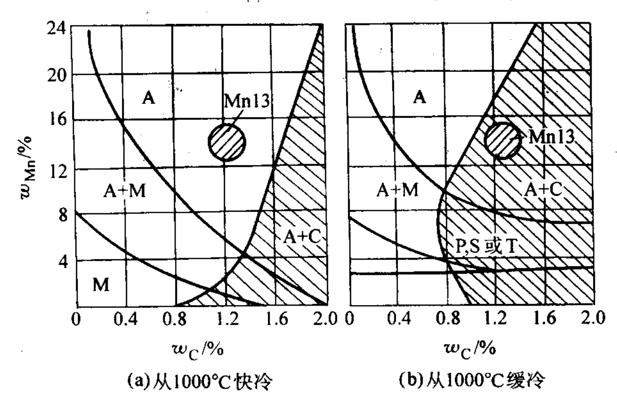


图3.2-28　高锰钢堆焊组织图
S—索氏体；T—托氏体

5.2　气孔的形成及控制

气孔是指覆层（焊缝）表面或内部形成的连续或不连续的孔洞。其存在将显著降低金属的强度、塑性以及气密性、耐蚀性等性能，并可造成应力集中，引起裂纹。

（1）形成气孔的条件

气孔的实质是熔池凝固期间未能来得及浮出而残留于已凝固堆焊金属中的气泡。气泡的形成受扩散控制，需经形核与长大才能稳定存在。在焊接条件下，存在着有利于气泡产生的条件。首先，过热的熔池金属会从外界吸收大量气体（H_2、N_2等），其数量可显著超过开始凝固时的溶解度，同时还由于化学反应形成根本不溶于金属的气体（CO、H_2O、H_2S等），从而可使液态金属被气体过饱和。这样，在结晶前缘固液相的交界处，按溶质分布规律（分布系数小于1）可知，气体的过饱和度将更大。其次，固液共存的结晶前缘正是气泡形核的良好基地，形成气泡所需能量最小。

一旦形成气泡并稳定存在后，周围气体可继续扩散至气泡之中，气泡即长大，同时还要向外逸出。产生气孔的条件可表示为

$$V_e \leqslant R \tag{3.2-16}$$

式中，R为熔池金属凝固速度；V_e为气泡浮出速度，可用Stokes公式表达如下：

$$V_e = K(\rho_L - \rho_G)\, r^2/\eta \tag{3.2-17}$$

式中，ρ_L为液体金属密度；ρ_G为气泡密度；r为气泡半径；η为液体金属黏度；K为常数。

分析如下。

1）R对气孔的形成影响很大。在其他条件一定的情况下，凝固速度R越快，越不利于气泡浮出，越易产生气孔。

2）液体金属迅速进入凝固后，其黏度η会迅速增大，不利于气泡浮出，使气孔生成倾向增大。特别是焊缝根部（尤其是熔深大时），气泡更不易浮出，所以常在焊缝根部产生气孔。有的合金（如Ni及其合金）液态时流动性较差，即具有更大的η值，所以更易形成气孔。

3）由于气泡密度ρ_G远小于液体金属密度ρ_L，因而气泡浮出速度主要取决于金属密度。ρ_L越小，则V_e值越小。所以，轻金属（Al，Mg）焊接时易于产生气孔。

4）气泡半径r越大，越利于浮出。换言之，原始气体数量不足以使气泡半径增大时，产生气孔的可能性很大；而原始气体数量多到可以使气泡半径大到足以完全浮出时，反而可能不产生气孔。

5）如采用预热，降低焊接速度，降低R，造成$V_e > R$的条件，可能使气泡来得及完全浮出，从而不产生气孔。若$V_e \approx R$，则可形成外表可见的“外气孔”；若$V_e < R$，则将形成外表难见的“内气孔”。所以，是否形成“内”或“外”气孔，应与气体种类无关，而主要取决于V_e与R的对比关系。

（2）气孔形成的控制

为防止产生气孔，可采取两方面措施：工艺的与冶金的。

1）工艺措施　首要的是消除各种气体来源。如认真清除焊接部位的氧化膜、铁锈、油污和水分；正确进行焊条和焊剂的烘干（一般碱性焊条的烘干温度为350～450℃，酸性焊条的烘干温度为200℃）；合理保管和存放焊接材料；清除保护气体中的气体杂质（H_2、O_2、N_2）。其次，要正确进行焊接工艺操作，合理控制焊接工艺参数，创造熔池中气体逸出的有利条件。

2）冶金措施　要正确选择焊接材料，焊接材料的氧化性与还原性的平衡对气孔形成有显著影响。研究表明，当熔渣氧化性增大时，形成CO气孔的倾向随着增大；相反，还原性增大时，则形成氢气孔的倾向增加。在焊条药皮和焊剂中加入CaF_2及SiO_2可降低氢气孔倾向；在酸性焊条药皮中加入较强氧化性物质，有利于防止氢气孔产生。CO_2保护焊时，引起气孔的重要原因是CO，焊丝中必须含有足够的Si、Mn等脱氧元素。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



第3章 热熔融涂层的形成与结合

热熔融涂层是由熔融态的涂料在固态基材表面上凝固并与之结合而获得的涂层。热熔融涂层主要包括工程中常用的热喷涂涂层和熔结涂层。本章重点讨论热喷涂涂层。

1 热喷涂涂层的形成

1.1 热喷涂的基本过程

热喷涂的基本过程包括：

① 通过热源加热使喷涂材料（金属材料、陶瓷、塑料等）成为液态或熔融态；

② 通过气流或焰流使液态或熔融态的材料细化成熔滴；

③ 使液态或熔融态颗粒获得一定速度后喷涂到基体材料上形成涂层。

上述工艺过程是在极短的时间内进行的。特别是过程①与②几乎是同时进行的。在粉末喷涂时，由于喷涂材料为粉末，就不存在过程②。过程③所占时间略长，例如丝材火焰喷涂时，如熔滴的飞行速度为 50～80 m/s，则熔滴从喷枪出来到基材表面所需时间大约为 10^{-2}～10^{-3} s。对于近期发展起来的高速（或超音速）电弧喷涂、超音速等离子喷涂等新技术，由于其喷涂粒子的飞行速度已提高到接近音速至数倍音速，故相应的飞行时间可降低一个数量级。

1.2 涂层的形成

（1）熔滴的形成与飞行

对于粉末喷涂，喷涂粉是在与喷涂方法相应的焰流（如氧乙炔火焰粉末喷涂中的氧乙炔焰流、等离子弧喷涂中的等离子焰流、爆炸喷涂中的混合气体爆炸冲击波）的裹挟中被加速和加热，并熔化成熔滴的。而对于丝材（或棒材）喷涂，则是用与喷涂方法相应的热源（如氧乙炔火焰丝材喷涂中的氧乙炔火焰、电弧喷涂中的电弧）将丝端连续加热到熔化状态，并借助于高速气流将熔化状态的丝材金属雾化成熔滴的。

喷涂方法、喷涂材料和工艺条件不同，熔滴的尺寸范围也不同。普通喷涂的雾化粒子一般为数十微米至数百微米；而在最近开发的纳米热喷涂中，涂层结构粒子已减小到 200 nm左右。装甲兵工程学院用高速电弧喷涂系统对其新开发的（Al_2O_3 + 13% TiO_2）纳米粉体材料进行了实验，该纳米粉平均粒度为 80 nm，造粒处理后的平均粒径为 30 μm，喷涂后的涂层是由亚微米晶和纳米晶组成的一种混晶结构。

目前，用数字高速摄像和高速摄影等方法已能清楚地观测到丝材喷涂的熔滴粒子形成和雾化过程。如装甲兵工程学院等单位用数字高速摄像系统对电弧喷涂弧区的丝材冶金物理过程进行了研究，并用脉冲激光光屏法观测了粒子雾化过程及粒子场的分布状况。研究表明，在宏观的电弧正常燃烧过程中存在着较频繁的瞬间断弧现象，电弧始终处于引弧-断弧-再引弧的循环之中。高速电弧喷涂喷枪出口处的气流通常为超音速，喷涂丝材的加入使该处的超音速流场发生变化，产生强涡流、斜激波和二次马赫锥。在气体动力、重力、斑点力、气体阻力、表面张力等的综合作用下，受电弧加热而熔化的丝材端部金属不断脱离丝端，形成在气流场中高速飞行的液滴。液滴（喷涂粒子）的最初形态及尺寸与喷涂材料、电极极性、气流速度、电流大小等有关。图 3.3-1 是喷涂 Fe_3Al 粉芯丝材液滴从丝端分离时的几幅图像。

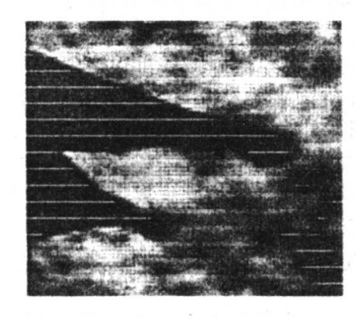
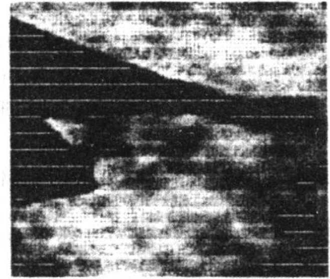
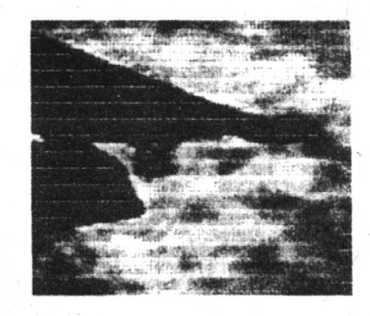




图 3.3-1 液滴从丝端脱离时的图像

（ZG-1 高速电弧喷涂系统喷涂 Fe_3Al 粉芯丝材，直径 3 mm，电压 32 V，电流 200 A）

喷涂粒子在飞行过程中受高速气流的作用不断地雾化。图 3.3-2 是高速电弧喷涂喷涂 Al 丝材时，距喷枪口 65 mm 及 105 mm 处粒子形貌照片，以及粒子平均尺寸随距离变化的曲线。比较得出，高速电弧喷涂形成的粒子比普通电弧喷涂更为细小和均匀。

电弧喷涂气流流速沿喷枪口轴向的分布以及 3Cr13 喷涂粒子平均速度与喷涂距离的关系分别如图 3.3-3 和图 3.3-4 所示。

液滴材料在形成和飞行过程中要发生氧化、蒸发和升华，并很容易吸收气体。一般情况下，组成涂层的颗粒外表包有一层氧化膜，在颗粒之间的熔融部分则不存在这种氧化膜。与喷涂材料相比，涂层的碳含量要降低，电弧喷涂由于电弧温度高与保护性差，降低会更为明显。

喷涂熔滴在到达基材之前，保持在液态或熔融态。熔滴在离开电弧（或火焰芯部）加热区后，温度会急剧下降，其主要原因是热辐射，同时还伴有对流和蒸发。熔滴体积越大，温度下降越慢。

（2）熔滴在基材上冲击着落

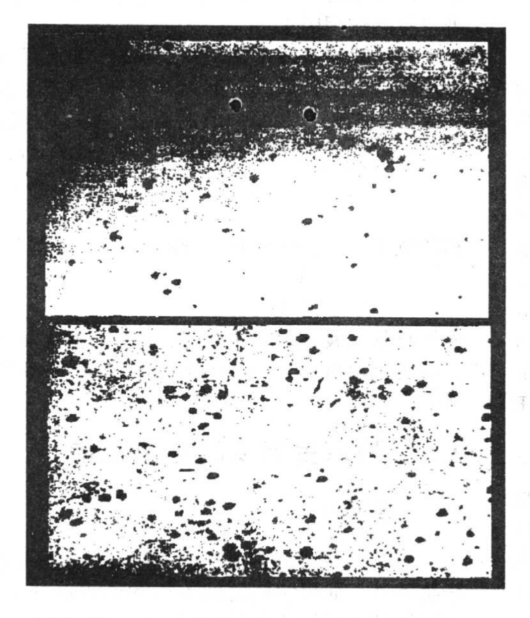
熔滴撞击着落在基材上会形成如图 3.3-5 所示的片状，并放热冷却。熔滴颗粒在基材表面形成第一层涂层后，待第二个颗粒撞击到同一表面区约经 0.1 s 左右，这段时间可以使第一层颗粒得到冷却。第二层薄片形成后将通过已形成的薄片向基体方向散热。

喷涂熔滴冲撞到基材后的温度及其分布与熔化的喷涂材料、熔滴颗粒大小、热容量等有关。为达到良好的冶金结合，希望熔滴冲撞到基材时的瞬时温度能够达到基材的熔点以上。

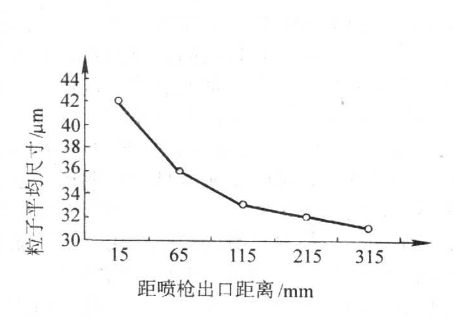
在涂层形成过程中，受喷涂条件的影响，有时会产生孔隙等缺陷，如图 3.3-6 所示。当熔滴平行地喷向基材表面，冷却结晶所形成的小薄片不能完全重叠，会形成如图 3.3-6a、b 所示的孔隙；在基材表面上的凹陷处若含有空气或其



他气体，也会形成孔隙并发生涂层结合不良的现象（图 3.3- 6c）。



(a) 距喷枪口65mm 处(上)及105mm 处(下)粒子形貌照片



(b) 粒子平均尺寸随距离的变化曲线

图 3.3-2　飞行中的喷涂粒子及其雾化

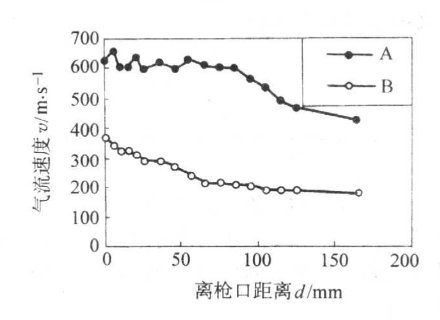
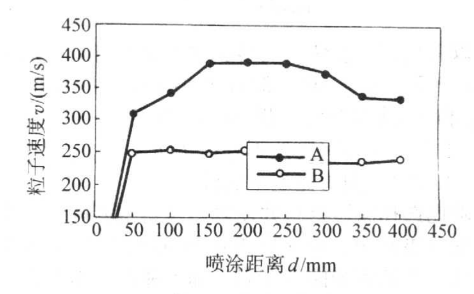


图 3.3-3　气流流速沿喷枪口轴线的分布

A—高速电弧喷涂；B—普通电弧喷涂



3.3-4　3Cr13 粒子平均速度与喷涂距离的关系

A—高速电弧喷涂；B—普通电弧喷涂涂

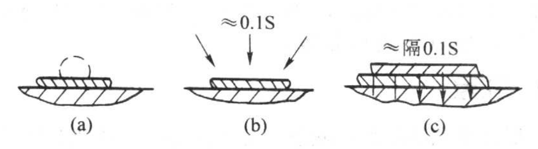


图 3.3-5　涂层形成示意图

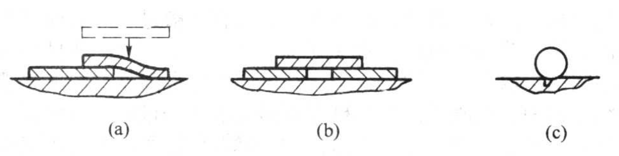


图 3.3-6　孔隙的形成示意图

涂层的缺陷还与喷涂粒子的状况有关。当被加热到过热状态的粒子中含有气体时，在其表面能和撞击力很大的情况下会发生飞散（如图 3.3-7a）；在热应力作用下喷涂薄片中会产生裂纹，并导致与基体结合不良（如图 3.3-7b）。喷涂粒子大小不同在喷涂过程中的运动倾向也不同，与大粒子相比，小粒子沿气流运动的倾向大并向外围扩散，这样就更易于氧化并造成与基材的结合较差（如图 3.3-7c）。

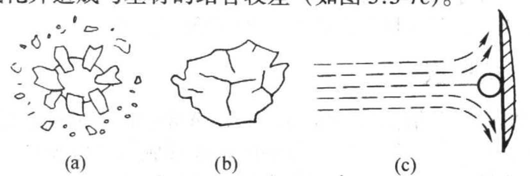


图 3.3-7　涂层缺陷的产生示意图

2　热喷涂层与基材的结合形式

热喷涂层的种类很多。从成分上看，有纯金属、合金、陶瓷、复合材料和高分子材料。从材料的供应形态来看，又可分为丝材、粉末等。由于这些材料的成分覆盖面极大，它们与基材的结合形式也差别极大。从结合力的来源上看，可归纳为冶金结合、物理化学结合和机械嵌合。热喷涂材料与基材的匹配不同，这几种结合形式在结合中所占的比例亦不同。

2.1　冶金结合

冶金结合可以是涂层材料与基材在界面形成共同晶粒（联生结晶），或者在界面只是晶粒相接触并存在晶粒界限

(不形成共同晶粒)，也可以相互间发生反应生成金属间化合物。形成共同晶粒的情况，可称为"晶内结合"，不形成共同晶粒而只是相互接触的情况称为"晶间结合"。

一般说来，热喷涂工艺中的涂层材料与基体的结合很少见到晶内结合的作用。也就是说，涂层材料在基体表面上的结晶过程，主要不是对基体晶格的外延。究其原因，可以有以下的分析。首先是材料的差异。在钢基体上喷涂铝、陶瓷材料或 Ni 基、Co 基合金时，基体与涂层的晶格类型、晶格常数均极不匹配，这使在基体上外延结晶比较困难。但最重要的因素还是基体的温度太低。在正常的热喷涂过程中，基体的温度不高于 200～300℃。这可以减小基体的热变形，并确保熔敷层的化学成分不至于在喷涂过程中发生较大的偏离。在这样低的基体温度下，熔融金属所具有的能量（包括热能和动能）还不足以克服原子间的势垒，达到形成晶内结合的程度。但由于某些涂层材料自身的放热作用，也可能在某些显微点上出现局部熔化，导致该点形成晶内结合。

晶间结合是热喷涂层与基体最重要的结合形式。高速运动的熔融液滴撞击到基体表面后迅速铺开呈薄片状。冷的基体表面不仅为熔滴的结晶提供了极大的过冷度，而且还为其提供了现成的固态表面。于是在基体表面上迅速发生了形核和长大的结晶过程。涂层与基体之间有一条明显的晶粒界限，相互不能外延。由于这种结合的性质决定了结合强度不可能太高，加之晶间结合多是热喷涂层与基体最重要的结合方式，因此造成了热喷涂涂层与基体的结合强度比较低，其数值只是晶内结合的几十分之一。

冶金结合的另外一种方式是涂层与基材反应生成金属间化合物。这种反应的先决条件是必须有扩散过程（后面讨论的熔结工艺为扩散过程提供了条件）。一般认为，基材与涂层间的扩散所生成的化合物有利于提高结合强度。但在热喷涂工艺中，熔滴从接触基材表面到完成结晶过程，其时间很短，一般不大于 0.1 s。因此，大多数研究者认为，在这类工艺中没有基材与涂层相互扩散并生成化合物的过程。但有的研究者则认为，在这么短的时间里，扩散并生成化合物的过程仍能有条件地发生。例如，热喷涂常用的打底材料镍包铝粉末，在 660～680℃即发生剧烈的放热反应。即使在熔滴到达基材表面之后，放热反应还要持续若干微秒，有充分的热量促成与基材的反应，有可能形成某种形式的冶金结合，从而提高结合强度。尽管其他研究者认为，使用有放热效应的粉末所导致的结合强度的提高并不一定归功于扩散型化合物的产生，但这种提高确是一个不争的事实。

2.2 机械嵌合

机械嵌合指具有一定动能的熔滴碰撞到经过粗糙处理的基材表面后与表面上的凸起和凹陷处形成的机械咬合。涂层的微粒与表面、微粒与微粒之间靠相互箝镶而连在一起。在粗糙度较大的表面（如经过粗粒喷砂的表面或有机制沟槽和螺纹的表面）上热喷涂时，机械嵌合具有重要作用。

实验表明，当在 $R_a = 0.63\ \mu m$ 的表面上喷涂镍包铝时，结合强度为 36～41 MPa。如果表面经过喷砂粗糙化后，则结合强度可达到 45 MPa。这在一定程度上反映了机械嵌合的作用。表面越粗糙，机械嵌合的效果越大。目前相当多的人认为，热喷涂层与基体的结合强度主要是靠其间的机械嵌合作用。在工程上，被喷涂工件的表面粗化已成为必不可少的重要的表面预处理工序。

2.3 物理-化学结合

所谓物理结合是指借助于分子（原子）之间的范德华力将喷涂层与基材结合在一起。在熔滴飞行速度高、撞击基材表面后变形充分的情况下，涂层的原子或分子与基材表层原子之间的距离接近晶格的尺寸，就进入了范德华力的作用范围。范德华力虽然不大，但在涂层与基材的结合中是一种不可忽视的作用因素。

在热喷涂高分子化合物的场合，就不得不考虑化学结合对结合强度的贡献。所谓化学结合，是指涂层分子与基材表面原子生成化学键而形成的结合。例如在喷涂环氧树脂时，环氧树脂中含有的脂肪族羟基（—CH—，其中 CH 连有 —OH）、醚键（—O—）和环氧基（—CH—CH—，两个 CH 经 O 相连成环）被加热活化。当环氧树脂聚合物分子与基材表面紧密接触时，这些极性基团有利于与金属原子形成化学键并形成物理吸附，从而获得了一定的结合强度。

3 影响结合强度的主要因素

3.1 润湿性

液态的涂层材料在基材表面上的润湿是形成可靠结合的先决条件。如果它们之间不能润湿也就谈不上结合。反之，润湿性越好则结合性能越好。

将一液滴置于固体表面上，若液-固-气系统中通过液-固界面的变化可使系统的自由能降低，则液滴就会沿固态表面自动铺开。润湿程度的好坏用液体在光滑固态表面上润湿角 θ 的大小来衡量（图 3.3-8）。

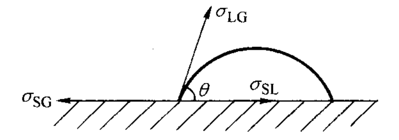


图 3.3-8 液-固-气界面示意图

如果用 σ_{SL}、σ_{LG} 和 σ_{GS} 分别表示固液、液-气和固-气界面间的界面张力，则在平衡状态下液-固-气三相交点处的力应该达到平衡：

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG}\cos\theta \tag{3.3-1}$$

或者

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \tag{3.3-2}$$

可以看出，润湿角 θ 与各界面张力的相对数值有关。而 θ 角是大于还是小于 90°（即 $\cos\theta$ 小于零还是大于零），则取决于 σ_{SG} 和 σ_{SL} 的相对值。若 $0 < \theta < 90°$，即为有润湿性；若 $90° < \theta < 180°$，即为润湿性不好。当 $\theta = 0°$ 时，为完全润湿；而当 $\theta = 180°$ 时，则为完全不润湿。

正确地选择涂层材料并使之与基材相匹配，是获得良好润湿性的首要问题。喷涂中常用的 Ni-Cr-B-Si 系列合金虽然可以在低、中碳钢表面上润湿，却不能很好地在钢的渗碳层表面上润湿。这类问题应当在选择涂层材料时就予以考虑，以免在施工后发生剥落而造成损失。

属于润湿不良的金属匹配有 Fe-Ag，Fe-Pb，Fe-Cd，Fe-Bi，Cu-Bi，Cu-Pb，Cu-Mo，Cu-W，Cr-Bi，Cd-Al，Pb-Al，NiCrBSi-渗碳层，NiCrBSi-镀 Cr 层等。

3.2 孔隙

形成孔隙的原因与液态金属的流动性以及液态金属与基材的润湿性有关。当熔滴的温度偏低时，液态金属的流动性差，不易将已凝固的涂层颗粒之间的空隙填满。经验证明，若是喷涂粉末在飞行过程中未完全熔化，则涂层的孔隙率会大幅度增加。在熔滴充分熔化且流动性好的情况下，熔滴与



固态金属（包括已凝固的熔滴颗粒和基体表面）的润湿性则起着决定性的作用。如果润湿性良好，液态金属便可借助自身的动量和毛细现象的共同作用充满颗粒间的空隙和凹陷。尽管液态金属与已凝固的颗粒是同质的，从理论上讲应该可以完全润湿，但实际上由于氧化的作用，在熔滴表面和凝固的颗粒表面可能存在着局部甚至是完整的氧化膜，使熔滴与固态金属的润湿性降低。即使熔滴的流动性和润湿性均好，熔滴在凝固之前是否有足够的时间流动并填充空隙和凹陷仍是一个问题。如果基材的温度偏低，熔滴撞击表面后的冷却过于迅速，也同样会造成孔隙率的上升。

涂层的微裂纹或裂隙，类似于孔隙，也是影响结合强度的因素之一。在热应力作用下，凝固后的涂层常会产生裂纹。

孔隙或裂隙的存在，降低了涂层的有效承载面积，破坏了涂层的连续性，从而损害了涂层的结合强度。孔隙不但能降低结合强度，还能降低涂层本身的强度。例如，钢丝的抗拉强度为 1 000 MPa 左右，而同质材料热喷涂涂层的抗拉强度则在 300 MPa 以下。

3.3　氧化作用

如前所述，基材表面、已凝固颗粒表面和熔滴表面的氧化物会改变润湿性，增加形成孔隙的可能性。不仅如此，某些金属氧化物的质地疏松，会直接危害涂层的强度。即使颗粒间的空隙被填满，金属氧化物的存在也使涂层的自身强度和结合强度大打折扣。在热应力的作用下涂层形成裂纹时，其发生位置多在颗粒与颗粒之间。这与氧化物的存在不无关系。

熔滴的大小对氧化的敏感程度不一。小熔滴比大熔滴更容易氧化。一方面，小熔滴的比表面积大，表面活性强，容易氧化；另一方面，小熔滴的质量小，更容易在气流的作用下飞向焰流的外围，在失去了原有保护情况下与外界空气接触氧化，导致结合性能差。

3.4　基材表面状态

基材的表面状态包括表面的清洁程度和表面粗糙度。当表面上有水分、油脂、铁锈和氧化物等污染物时，由于它们妨碍熔滴与基体的润湿，阻隔熔滴与基体分子之间的靠近，会大大降低喷涂质量。

粗糙化后的表面上存在着大量的沟槽和凹坑。这有利于增加涂层与基材的机械嵌合强度。同时，表面上大量的沟槽有利于熔滴在表面上的铺展，因为毛细作用会促使液态金属沿着沟槽在表面上展开。

喷丸处理是一种常用的表面清理方法。它首先将基材表面的各种杂质清除，露出新鲜的基材表面，然后使表面粗糙化。有资料表明，喷丸处理可以将表面积增加 10 倍以上，也就是说在粗糙表面上喷涂可使熔滴接触的实际面积大幅度增加。

基材表面的温度也可归在表面状态的范围之内。前文提到过，当基材温度过低时会影响熔滴在表面上的流动性，降低结合强度。因此，喷涂前对基材进行整体预热或用喷枪火焰对基体表面加热，使表面温度上升，也会提高涂层的结合强度。

4　提高涂层结合强度的措施

为了获得良好的结合性能，可以针对上节阐述的影响结合性能的因素，在喷涂中采取以下措施。

1）采用表面活化物质以改善液-固界面的润湿性　在热喷涂和下述的熔结工艺中，广泛使用着含有 Si 和 B 的合金粉末，如 Ni-Cr-B-Si，Fe-Cr-B-Si，Co-Cr-B-Si 等。在高温下，B 和 Si 能使表面的氧化物还原，从而起到了清理表面的作用。还原反应所生成的氧化硼和氧化硅又复合成低熔点的良好熔剂——硅酸硼，有利于液态金属在基材表面上的润湿。

2）保持基材表面的清洁与活性　在对表面进行脱脂、除锈和去除氧化膜的工序后，新鲜的金属表面遇到空气还会生成氧化物。为了保持表面的活性，可在惰性气体或真空中喷涂。对一些以压缩空气为气源的工艺，如电弧喷涂，应使用空气去湿装置，保证空气的质量。

3）提高熔滴的飞行速度和动能　在熔滴与基材撞击的瞬间，熔滴的飞行速度和动能应尽量大些，以使液态金属在基材表面上变形更充分，能够更好地流动并填充空隙。同时熔滴速度越大，雾化效果越好，形成的粒子越细小，越容易得到细致密实的涂层。为了提高喷涂涂层质量，以提高焰流速度为核心的高速电弧喷涂、超音速喷涂和爆炸喷涂等工艺越来越受到人们的重视。据统计，目前常用的粉末火焰喷涂的熔滴飞行速度为 30 ~ 90 m/s；普通丝材火焰喷涂为 80 ~ 120 m/s；普通电弧喷涂为 100 ~ 200 m/s；等离子喷涂为300 ~ 350 m/s；而高速电弧喷涂为 200 ~ 400 m/s；爆炸喷涂和超音速火焰喷涂可达 700 ~ 1 400 m/s。

4）对基材表面进行喷丸等粗糙化处理，增加表面的实际接触面积　在粗糙表面上喷涂，由于能使熔滴凝固后的薄片呈弯曲状，因而可增加垂直于表面方向上的结合强度。

5）尽量延长熔滴撞击到基材表面后液态的停留时间　这样既可以保证液态金属在基材表面上的充分流动，使之有足够的时间铺展开来填充孔隙，又可以使液态金属与基材相互扩散，以期获得更好的冶金结合的效果。为了达到此目的，应尽量提高熔滴的温度。此外，对基材表面进行预热也是可以考虑的一种办法。

6）基材表面在瞬间、微区内的熔融，有利于提高结合强度　为做到这点，通常的方法是用镍包铝、铝包镍粉进行打底，利用其放热效应形成基材表面的微区熔融。

7）采用过渡涂层　若涂层 A 与基材 B 的结合性能不能令人满意，可以考虑在 A、B 之间加入过渡层 C。C 的选择条件是它与 A、B 的结合性能良好。利用 A—C、C—B 的过渡连接实现 A 与 B 的满意结合。

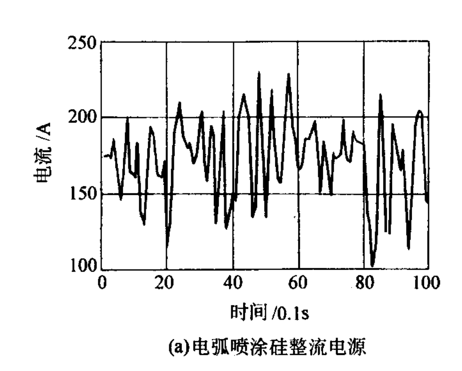
8）降低剩余应力　涂层与基材线胀系数的差异往往造成二者之间产生剩余应力。为防止涂层开裂，希望剩余应力越小越好。从这个角度来说，采用过渡涂层可以大大减少剩余应力。

9）在涂层材料中加入稀土元素　有资料报道，在电弧喷涂铝丝材中加入适量的稀土元素，可以有效地提高结合强度。

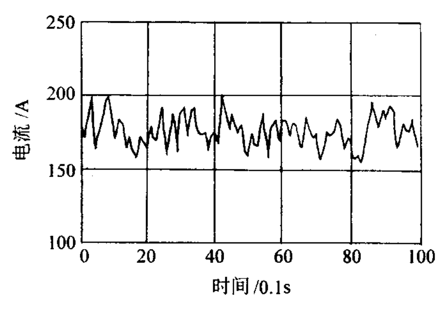
10）优化工艺参数　在热喷涂工艺中，工艺参数的优化对于涂层的结合强度的提高至关重要。通过测试喷涂功率与结合强度的相互关系，可以得到一条曲线，从而找到优化的功率范围。当功率低于此范围时，喷涂材料不能充分熔化；而功率高于此范围时，则发生“过烧”。一方面，熔滴中的合金元素烧损，另一方面，液态金属的剧烈汽化使飞行中的熔滴很不稳定，甚至可能爆散。含气体较多的熔滴在撞击基材表面时也非常容易飞散开来，不能形成完整的涂层。

在电弧喷涂中，由于喷涂电压的变化范围一般不大，通常多是通过调节电流来调节喷涂功率，即喷涂电流的大小是电弧喷涂的主要参数。涂层的质量不仅受到所选电流大小的直接影响，而且也受到喷涂过程中电流的稳定性的较大影响。实验证明，使用普通硅整流电弧喷涂电源与使用带有计算机模糊控制系统的逆变电源相比，喷涂电流的波动率可由前者的 33% 下降到后者到 11%（见图 3.3-9）。电流波动率的减小使得电弧燃烧稳定，微观断弧现象减少，从而导致涂层粒子均匀致密，质量提高。





(a)电弧喷涂硅整流电源



(b) 带有计算机模糊控制系统的逆变电源

图 3.3-9 电弧喷涂电流的波动率测量

5 熔结结合的特点

熔结的含意较广，采用的方法较多。生产中常用的有氧乙炔火焰粉末喷熔（喷焊）、等离子喷熔（喷焊）和真空熔结等方法。它们所使用的涂层材料多为自熔合金粉末。

熔结一般包含喷涂（或涂覆）和重熔（或熔结）两个过程。前者是为了在工件表面喷撒（涂抹）涂层材料，后者则是用热源将涂层材料加热至熔融状态、润湿工件，进行自熔合金的脱氧、造渣等反应，以便得到结合牢固的熔敷层。

5.1 涂层合金的润湿性及基材的适应性

熔结合金对工件表面的润湿性是指合金在工件表面上漫流和铺展的能力。只有合金能在固态基材表面充分铺展，既不流淌又不成球状，才能实现液态合金向固态基材的扩散和固态基材向液态合金中的溶解。

影响润湿性的主要因素有：

1）涂层合金和基材的成分　熔融涂层合金对基体材料的充分润湿是形成良好冶金结合的先决条件。基材表面生成的一些氧化膜会阻碍界面扩散反应的进行，降低润湿性。如含有活性元素 Al 或 Ti 的钢材，无论在空气中还是在 1.33 Pa 低真空下加热，在表面均能生成较致密稳定的 Al_2O_3 或 TiO_2 膜。从氧化物生成的自由能判断，无论 PSR-1 号的 NiCrBSi 涂层合金，还是 Co-50 号的 CoCrW 涂层合金都不能置换 Al_2O_3、TiO_2 中的 Al 和 Ti，都不能浸润 Al_2O_3 和 TiO_2 膜。为改善一些零件表面的润湿性，需要对其进行预处理，或在表面镀上 3～5 μm 的镀铁层。

2）基材的表面性质和状态　表面越清洁润湿性越好；粗糙表面的润湿性比光滑的好。

3）重熔温度　温度升高使熔化合金表面张力降低，合金易铺展。但温度过高导致熔化合金流动性过大，造成流淌，并且会使工件表面的熔蚀加重。

润湿性的好坏除取决于涂层合金成分、基材成分与表面状态及熔结温度外，还与熔结时的介质有关。在真空或氩气保护介质下润湿良好，在空气介质中则可能润湿性不好。表 3.3-1 给出了在真空度为 10 Pa 的条件下几种常用涂层合金对不同基体的润湿概况。

表 3.3-1 常用涂层合金对不同基体的润湿情况

涂层合金	基体金属	润湿情况	涂层合金	基体金属	润湿情况
Ni-Cr-B-Si-81A	21-4N（耐热钢）	一般	Ni04	18Cr2Ni4WA	良好
	4Cr10Si2Mo	良好		38CrSi	良好
	18Cr2Ni4WA	良好		渗碳层	不好
	38CrSi	良好	Co-50	21-4N	一般
	渗碳层	不好		4Cr10Si2Mo	良好
	镀铬层	不好		镀铁层	很好
	镀铁层	很好			

除了工件基体中与氧亲和力大的元素（如铝、镁、钛、铌、钴、钨、钼、铜）在预热时表面会产生较多的氧化物，影响涂层合金对它的润湿外，某些钢材（如马氏体铬钼钢）在熔结时发生相变，会产生较大的组织应力，当应力超过涂层的自身强度时将产生裂纹；常用镍基和铁基合金的线胀系数多数在（14～16）$\times10^{-6}℃^{-1}$，当基材的线胀系数小于 12 $\times10^{-6}℃^{-1}$或大于 $18\times10^{-6}℃^{-1}$时，会因涂层产生过大的拉或压应力，导致裂纹或脱皮。上述情况可归纳为工件金属材料对熔结工艺的适应性不良。国内外将不同金属材料对熔结工艺的适应性归纳如下。

1）不需特殊处理就可熔结的材料　包括碳的质量分数小于 0.25%的一般碳素结构钢；锰、钼、钒总的质量分数小于 3%的结构钢；18-8 型不锈钢和镍不锈钢；灰铸铁、可锻铸铁和球墨铸铁；纯铁和纯铜等。

2）需预热 250～375℃且熔结后缓冷的材料　包括碳的质量分数大于 0.4%的碳素结构钢；锰、钼、钒的质量分数大于 3%的结构钢；铬的质量分数大于或等于 2%的结构钢等。

3）不适于熔结的金属材料　熔点比所用合金粉末的熔点还要低的材料，如铝、镁及其合金；某些铜合金；铬的质量分数大于 18% 的马氏体高铬钢；热硬性高的镍铬、镍铬钼合金钢等。

此外，受热变形过大也不适于进行熔结。随着技术的进步，以上粗略分类的界限将会改变。

5.2 界面元素的互扩散

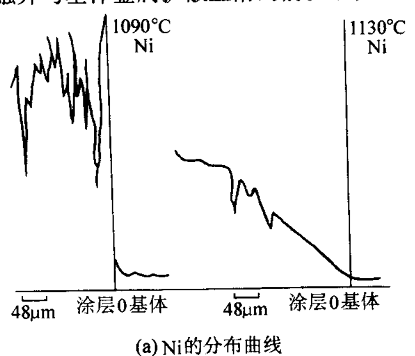
在热喷涂与熔结工艺中，尽管经常使用的涂层材料都是自熔性合金粉末，涂覆过程中涂层材料均被加热到熔融状态，但由于热喷涂是在较低温度的基材表面瞬间完成，而熔结是在与熔融涂层合金同温度的基材表面以相对较长的时间完成，涂层与基材有足够的时间和能量相互扩散，因而其结合性质有着质的不同。热喷涂涂层与基材的抗拉强度一般在



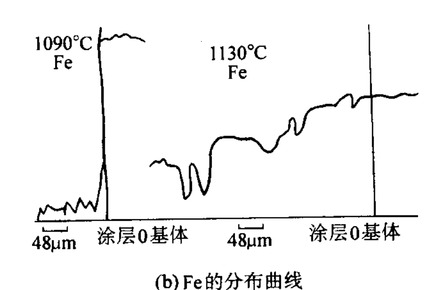
几十兆帕，而熔结的抗拉强度一般在几百兆帕，有资料介绍，火焰喷熔涂层与基材的抗拉强度可高达600 MPa，抗剪切强度在 300 MPa 以上。

熔结时，一旦涂层合金熔化并润湿基材表面，便开始了合金元素与基材元素间的扩散与互溶，最后在合金与基材界面上出现一层几十到一百多微米的互溶区。这是一个熔敷层与基材间的过渡层，其熔点较基材为低，成分与熔敷层合金不完全相同，它使得熔敷层与基材间形成了类似于钎焊的牢固的冶金结合。该过渡层的组织对熔敷层的强度影响较大。如果其组织是固熔体，具有良好的强度和塑性，则会有较高的结合强度；如果形成的是共晶组织，由于共晶熔点低且性能较脆，将使结合强度变低；如果形成的是金属间化合物，由于化合物脆而硬，将使结合强度显著降低。

熔结温度对上述互熔区的宽度有较大影响。熔结温度愈高，互溶区愈宽。图 3.3-10 是 Ni-Cr-B-Si-81 涂层合金在 4Cr10Si2Mo 基体上，用电子探针进行分析的互溶区 Ni、Fe 两元素的分布曲线。由图可见，1 130℃熔结温度的互熔区比 1 090℃的加宽了，大量的 Fe 从基体扩散到涂层合金中，并“稀释”了涂层。金相分析表明，在涂层中还出现了不希望出现的针状相，影响了合金的性能。因此，在保证涂层合金充分熔融并与基体金属扩散互溶的前提下，熔结温度低些为好。当然，温度不能过低，否则会因合金熔融不充分而形成多孔疏松的涂层。



(a) Ni的分布曲线



(b) Fe的分布曲线

图 3.3-10 Ni、Fe 两元素的分布曲线

分析 Ni-Cr-B-Si 涂层的组织构造得出，其相组成主要包含有表 3.3-2 列出的所谓母体相、熔相和硬相三种。

对采用氧乙炔火焰喷熔、喷涂后氧乙炔火焰重熔（二步法）与等离子喷涂后炉内重熔三种工艺制备的 WC 增强 Ni 基自熔合金涂层与 38 CrMoAl 钢基材的结合界面形态的研究表明，在涂层熔化过程中涂层合金与基材之间发生成分的相互扩散，以基材中的 Fe 向熔融涂层的扩散为主，基材表面温度高时 Fe 的扩散量较大、扩散距离较远。界面处形成的是致密完整的 Fe-Ni 单相固溶体组织（白亮区）。表 3.3-3 为其中火焰喷熔界面附近的成分分布。

表 3.3-2 Ni-Cr-B-Si 合金的相组成

相　别	相　组　成	显微硬度 HV
母体相	Ni-Cr，Ni-（Cr，Fe），Ni-（Cr，Si）	340
熔　相	Ni-Ni_3B，Ni-Ni_2B	900
硬　相	ξ-CrB，CrB_2，Cr_7C_3	1 400 ~ 2 000

表 3.3-3 WC 增强 Ni 基自熔合金火焰喷熔涂层成分分布

区域	Ni	Cr	Fe	Si	Al	Mo	W
A（近界面的基材）	0.91	1.37	96.78	—	0.43	0.52	—
B（界面白亮层）	15.74	2.69	78.72	2.57	0.17	0.21	—
C（涂层底部）	20.68	5.13	65.17	3.11	—	—	5.91
D（涂层中下部）	53.10	3.50	38.61	3.31	—	—	1.46
E（涂层中部）	60.52	3.42	29.55	4.27	—	—	2.24
F（涂层上部）	69.52	4.18	15.95	7.29	—	—	2.43

注：喷涂粉末的成分（质量分数）为：75NiCrBSi（Cr 15 ~ 18，Fe 14 ~ 17，B 3 ~ 4.5，Si 3 ~ 4，C≤1）+ WC 25。

某些涂层合金与基材熔结时会在界面上产生金属间化合物，例如在钢表面上熔结含有大量钼颗粒的合金时，就会在界面上产生 Fe_3Mo_2 或/和 Fe_7Mo_6 之类的金属间化合物。由于有些金属间化合物的硬度极高，韧性欠佳，故对界面的综合力学性能可能产生负面的影响，当涂层受到冲击载荷时，会首先在金属间化合物处萌生裂纹，进而导致涂层剥落。因此，促进或避免某种金属间化合物的形成是选择涂层材料并使之与基材匹配时所必须考虑的一个问题。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



第4章 镀层的形成与结合

镀层是采用电镀（或化学镀）所获得的一种覆层。通常电镀（或化学镀）都是在有大量电解质及溶剂分子的溶液中使金属表面形成覆层的过程，并称之为湿法镀，而区别于金属的气相沉积之类的干法镀。就镀层的晶体学结构来说，金属的湿法镀和干法沉积表现出完全相同的物理现象，具有相似的研究方法和制取方式。但是湿法镀层的形成及界面结合机理却更多地涉及物理、化学以及金属学等学科，其理论研究的进展完全依赖于上述等学科的理论和先进技术手段的应用及发展。由于湿法镀的体系更复杂、品种更繁多，目前关于其镀层的结合机理的研究多为具体镀种体系，还缺少全面论述的专著，故本章主要介绍电镀工艺中镀层结合理论的一些基本观点。

1 金属电沉积的反应步骤

电沉积过程发生于电极-溶液的界面，因此要理解镀层沉积的原理，便要分析电极-溶液界面的基本反应和与此相联系的各个反应步骤。电沉积进行时，电流从一个固体相的电极通过界面流入溶液，然后又穿越溶液与另一电极的界面从这个电极流出。电荷的传递是由一连串性质不同的步骤串联而成的一种复杂过程，在有些情况下还可能包含有并连其中的副反应。由于串联的约束，整个过程中的各个步骤的进行速度要被迫趋于相等，这样电极上不可逆反应速度才能进入稳定状态，电子才能按顺序正常地流动。

一般金属电沉积的历程可以区分为以下几个步骤。

1）传质过程　镀液内参与反应的粒子向界面输送，以供沉积需要。

2）表面转化　反应粒子在界面电荷交换前的前置转化，即反应前的准备步骤。

3）电化学步骤　在界面上进行电子交换。

4）相生成　放电后的金属离子形成镀层。

上述串联过程的整体反应速度将受反应最难或最慢的步骤控制，即其余的步骤将被迫以相同的速度进行，因而各步骤是既相互联系又相互影响的。在金属离子电沉积中，一般液相传质步骤往往进行得比较慢，因而该步骤常决定整个电极反应的进行速度。

1.1 液相传质

在电镀中，电极界面处的金属离子因不断发生放电而被消耗，这种消耗由溶液本体中的离子来补充。这种消耗与输送过程使得越靠近电极表面处的离子浓度越低，即形成了向电极方向的浓度梯度。在溶液中，反应粒子的传送（液相传质）是通过电迁移、对流和扩散三种方式来完成的。

1）电迁移　这是溶液中带电粒子在电场作用下向电极迁移的一种传质过程。在通常的镀液中，都含有大量的不参加电极反应的导电物质，它们的存在使得靠电迁移输送反应粒子只占很小部分，甚至可以略去不计。所以单从这个角度而言，为改善镀液各种性能而加入的某些盐类对电迁移的效果是不利的。

2）对流　溶体各部分间由于密度差、温度差等会引起对流，电镀中搅拌溶液或使零件运动等也有助于液相传质。但对流主要发生在液体的内部，在电极表面总会存在有相对静止的滞流层，既对流流动时的附面层——Prandtl 层。由于界面处的流速为零，因此向着电极界面方向也存在流速的梯度。溶液运动的流速越大，滞流层的厚度 δ_{Pr} 越小。可见对流作用一般也不是反应粒子向电极表面传质的有效方式。

3）扩散　在溶液中，若某一组分存在着浓度差，即使在静止的情况下，也会发生该组分由高浓度处向低浓度处的传送，即扩散。在电极表面附近的浓度变化区域——扩散区内，离子浓度由电极表面处的浓度 C_S 逐渐增加到溶液本体浓度 C_0。稳态下扩散层的有效厚度 δ 与实际沉积时的工艺参数有关。假设浓度梯度为线性，并以电流密度 I 表示扩散流量，则

$$I = nFD\frac{C_0 - C_S}{\delta} \tag{3.4-1}$$

式中，D 为扩散系数，多数离子的 D 值接近于 1×10^{-5} cm²/s。通电前 $C_0 = C_S$，C_S 随着 I 的增大而减小。当 $C_S = 0$ 时，I 达到最大值，称为极限电流密度 I_d，即

$$I_d = nFD\frac{C_0}{\delta} \tag{3.4-2}$$

将式（3.4-2）代入式（3.4-1）中，可得

$$C_S = C_0\left(1 - \frac{I}{I_d}\right) \tag{3.4-3}$$

由（3.4-2）可见，极限电流密度反比于扩散层的厚度 δ，而 δ 又受许多因素的影响。例如，在自然对流的条件下垂直放置的等电位平面，其 δ 为

$$\delta = \left[\frac{1}{k}\times\frac{Dvl}{ag\ (C_0 - C_S)}\right]^{0.25} \tag{3.4-4}$$

式中，v 为运动黏度；k 为常数；l 为平面的高度；g 为加速度；a 为与密度有关的常数：

$$a = (1/\rho)\ \frac{\partial\rho}{\partial C}$$

可见，在长的垂直电极上，δ 与其高度的 0.25 次方成正比，而与浓差的 0.25 次方成反比；相应的局部极限电流 I_d 与 $l^{0.25}$ 成反比，而与 $C^{1.25}$ 成正比，δ 也与溶液的粘度（流动性）有关。

电极表面附近影响电沉积的液层及其厚度范围为：紧密层厚度约为（0.2～0.5）nm；分散层厚度可弥散达（1～10）nm；扩散层厚度通常为（10^3～10^5）nm；而对流流动时的附面层 δ_{Pr} 的厚度约为（0.1～1）mm。显然扩散层远比界面双电层厚（电极-溶液界面双电层由紧密层和分散层组成）。

电镀速度受扩散过程控制时的阴极电极电位如下式所示

$$\varphi = \varphi_e + \frac{RT}{nF}\ln\left(1 - \frac{I}{I_d}\right) \tag{3.4-5}$$

式中，φ、φ_e 分别为受扩散控制时的阴极极化电位和开路时的平衡电位；R 为气体常数；T 为绝对温度；n 为电极反应的电子数；F 为法拉第常数。

而扩散过电位 $\eta_{扩}$ 为

$$\eta_{扩} = \varphi_e - \varphi = -\frac{RT}{nF}\ln\left(1 - \frac{I}{I_d}\right) = \frac{RT}{nF}\ln\frac{I_d}{I_d - I} \tag{3.4-6}$$

扩散控制时的极化曲线如图 3.4-1 所示。曲线表明，电流密度 I 在 I_d 范围内时电镀能够正常进行。如果超过 I_d 则电流效率下降，镀层恶化。

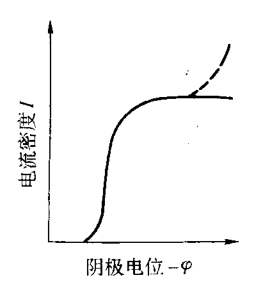


图 3.4-1　扩散控制时的极化曲线示意图

1.2　表面转化

金属离子在电解液中的存在形态视电解液的组成而定。研究表明，最后能在电极与溶液界面处实际进行还原的金属离子，往往不是金属离子在电解液中的主要存在形态。在还原之前，离子要在阴极附近或表面发生转化，然后才能放电还原为金属。这种前置化学转化的步骤有以下两种类型。

一种是配位数的降低，即配位数较高的配离子或水化离子，在电极表面转化为配位数较低的配离子或水化离子，再由低配位离子直接放电还原为金属离子。因为配位数较高的配离子有较高的活化能，在阴极上还原要克服较高的势垒，而配位数较低的配离子或水化离子有适中的活化能，容易发生放电还原反应。例如碱性锌酸盐镀锌，锌离子主要存在形式为 $[Zn(OH)_4]^{2-}$，而放电离子为 $Zn(OH)_2$，因此其前置转化步骤为

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2OH^-$$

$$Zn(OH)_2 + 2e \longrightarrow Zn + 2OH^-$$

另一种是配位体转换，即以 X 为配位体（络合剂）的配离子（络离子），在阴极表面转化为 Y 为配位体（另一种络合剂）的配离子。这主要是因为 X 配位体形成的配离子有较高的活化能，难以在阴极表面上发生电化学还原反应，而 Y 配位体的配离子有适中的活化能，在给定电位下可发生电化学反应。例如氰化物镀锌，锌离子的主要存在形式为 $[Zn(CN)_4]^{2-}$、$[Zn(CN)_3]^-$ 等，而放电离子为 $Zn(OH)_2$，其前置转化步骤为

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-} + 4CN^-$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2OH^-$$

$$Zn(OH)_2 + 2e \longrightarrow Zn + 2OH^-$$

若表面转化步骤进行缓慢，便会制约整个沉积过程而成为控制步骤。表面转化步骤对电极极化的影响类似于电化学步骤。

1.3　电化学步骤

金属电极（被镀工件）浸入含有该金属离子的溶液中的电极反应为

$$M^{n+}\text{（溶液）} + ne \underset{i_a^0}{\overset{i_k^0}{\rightleftharpoons}} M\text{（电极）} \qquad (3.4\text{-}7)$$

式中，i_k^0 与 i_a^0 分别表示离子还原成金属的阴极反应速度（阴极反应电流密度）和金属溶解而进入溶液的阳极反应速度（阳极反应电流密度）。这两种反应是在同一电极上发生的。当此二方向相反的反应速度相等，即 $i_k^0 = i_a^0 = i^0$（i^0 称为交换电流密度）时，反应达到平衡，此时的电极电位即是平衡电位 φ_e。在电极材料、表面状态、溶液浓度和温度不变的情况下，交换电流密度 i^0 是一个常数，它代表着一种特定条件下的电化学反应的反应速度。

为了实现金属的电沉积，就要破坏上述的平衡状态。为此，需要借助外电源提供的能量来降低阴极电位，以降低阴极反应所需要的活化能，使阴极的反应速度 i_k 相应地增大，并同时提高阳极反应所需要的活化能，使阳极的反应速度 i_a 减小。结果出现可以用仪表度量的阴极净电流密度（又称外电流）$I_k = i_k - i_a$，即阴极上出现了以一定速度进行的金属离子还原成金属镀层的净反应。阴极电位 φ 变负后，其偏离平衡电位的差值 $\eta_k = \Delta\varphi_k = \varphi_e - \varphi$，即为过电位（极化值）。$\eta_k$ 对 I_k 的影响可用如下动力学方程来表达

$$I_k = i^0\left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta_k\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\eta_k\right)\right] \qquad (3.4\text{-}8)$$

式中，α、β 分别为阴、阳极反应的传递系数。可以看出，如果 I_k 比 i^0 大很多，则 i_k 必然比 i_a 大很多，则上式第 2 项可略去，电化学步骤将成为控制步骤，上式可以近似写为

$$I_k \approx i_k = i^0 \exp\frac{\alpha nF}{RT}\eta_k \qquad (3.4\text{-}9)$$

$$\eta_k = \varphi_e - \varphi = \frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{I_k}{i^0} \qquad (3.4\text{-}10)$$

电化学步骤控制（电化学极化）和扩散步骤控制（浓差极化）的特征是不同的。前者在较小的电流密度下就出现阴极电位的急剧变负，即出现较大的极化值（见图 3.4-2）；后者则要到电流密度接近或等于极限电流时才出现极化值的急剧增大。在实际电镀中总希望用较高的电流密度来提高生产率，但其值受到极限电流密度的限制。使用的电流密度越趋于这个极限时，传质不足的影响也就表现得越加强烈。因此，在大多数情况下，电镀过程实际上会表现为传质和电化学步骤的混合控制，而使用的电流密度显著地低于极限电流密度。

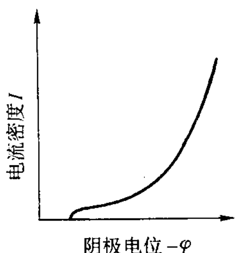


图 3.4-2　金属电沉积过程受电化学步骤控制时的极化曲线

传质和电化学步骤混合控制的阴极极化与电流密度的关系为

$$\eta_k = \frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{I_k}{i^0} + \frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{I_d}{I_d - I_k}\right) \qquad (3.4\text{-}11)$$

图 3.4-3 是混合控制时的极化曲线。它大致可分为三个区域：Ⅰ区为以电化学步骤控制为主；Ⅱ区的电流密度约在 $0.1I_d \sim 0.9I_d$，阴极过程逐渐从电化学步骤控制转为混合控制；Ⅲ区为扩散步骤控制。

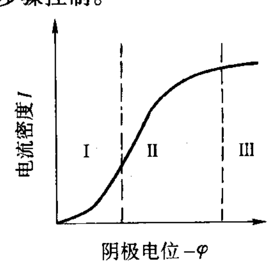


图 3.4-3　传质和电化学步骤混合控制时的极化曲线

Ⅰ—电子转移控制区；Ⅱ—混合控制区；Ⅲ—扩散控制区

1.4　相生成

新相生成步骤即反应产物生成新相（如形成晶态结构或气泡）的步骤。对于这种在电场作用下溶液中的粒子构成电



极上的晶态结构的过程，Fischer首先引入“电结晶”一词来概括。

电流通过镀液在电极间建立电场，被镀金属离子从溶液的本体中通过传质不断输送到电极表面区，经过表面转化后金属离子在阴极上得到电子被还原成金属原子，而后进入固相的电极表面结构形成新相，这些便是阴极上金属电沉积所经历的过程。

在各种不同电极过程中，任何一个电极过程都包括传质步骤、电化学步骤和新相生成步骤，某些电极过程还包括电化学步骤之前和之后的转化或其中之一，某些除了连续反应外还可能出现平行反应。

2 金属的电结晶过程

2.1 电结晶过程的动力学

金属电结晶中，电场的影响使其不同于一般过饱和溶液等的结晶。电场直接影响结晶过程，电极电位决定成核方式，过电位提供镀层沉积生长的动力；电场也会间接地通过影响反应区的局部环境（如析氢导致 pH 值变化，改变反应区的温度等）而使沉积物改变，也可促使形成氧化物、氢氧化物夹杂等。

在自然界中，生成新相总是和“偏离平衡”相联系的。自饱和溶液中生成新的晶粒或自饱和蒸气中凝结出新的液滴都不能在平衡状态下发生。实现这些过程的必要条件是体系存在一定的“过饱和现象”。在电结晶过程中，也只有出现了一定的过电位后才能生成新的晶粒。Erdey-Gruz 和 Valmer 曾给出形成晶粒时成核电流密度 i 与过电位 η 关系。对于三维晶核

$$\ln i = A - B\eta^{-2} \tag{3.4-12}$$

而对于二维晶核

$$\ln i = A' - B'\eta^{-1} \tag{3.4-13}$$

式中，A、B、A'、B' 均为常数。公式表明，电流密度与过电位关系密切，电流密度升高，易于促使成核。而在实际的电镀过程中，镀件表面上的电位和电流分布情况，不仅影响镀层厚度的均匀性，而且可能造成镀层结构的差异。过度的偏离，除法拉第电流受影响外，往往还会引发不需要的副反应。

晶面（电极表面）上占有不同位置的金属原子具有不同的能量。例如在理想晶体的晶面上，金属原子可以占有如图 3.4-4 中所示的 a、b、c 三种位置，其能量顺次降低。晶面上的原子只有到达 c 位置才能稳定下来。据此，金属离子的放电结晶可按不同的方式进行。

1）放电过程在“生长点”上发生（图 3.4-4 的过程Ⅳ），放电步骤与结晶步骤合而为一。

2）放电过程在晶面上的任何位置发生 放电后的粒子先在电极表面上吸附，成为“吸附原子”（过程Ⅰ），然后通过表面扩散转移到“生长线”或“生长点（过程Ⅱ、Ⅲ），以求能量达到最低。按这种方式，放电与结晶分开进行，而且电极表面上存在一定浓度的吸附原子。

3）吸附原子在晶面上扩散的过程中，热运动导致彼此偶然靠近而形成新的二维或三维原子簇，以及新的生长点或生长线。如果这种原子簇达到了一定尺寸，还可能形成新的晶核。

在实际电镀条件下，被镀表面很少是单晶或单纯的指数面，一般都是杂有不同数的指面或台阶。不同晶面的表面能并不相同，因而结晶过程的速度也不相同。例如，铜单晶各面的交换电流密度 $i^0\{110\} > i^0\{100\} > i^0\{111\}$，各相应于 2×10^{-3}、1×10^{-3}、$4\times10^{-4}\,\mathrm{A\cdot cm^{-2}}$。不同的沉积速度会造成优势生长现象，其结果使得快生长面消失，低晶格指数面让位于高晶格指数面。在此过程中，一些原有的晶面可能逐渐消失而会形成一些新的晶面。这样往往会促成在一定的电结晶条件下得到一定的沉积层结构。

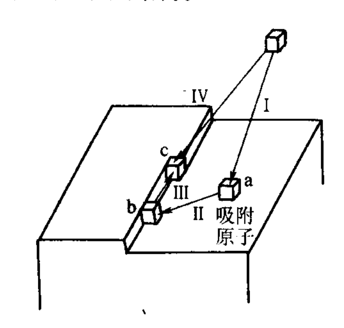


图 3.4-4 结晶过程的几种可能历程

实际晶体中总是包含有大量的位错，如果晶面绕着位错线生长，特别是绕着螺旋位错线生长，生长线就不会消失（图 3.4-5）。在某些电沉积层的表面上，用低倍显微镜就可以观察到螺旋生长的台阶。一些“金字塔”形的晶粒则可能是一对方向相反的螺旋位错所引起的。螺旋生长理论认为，在实际生长条件下，不一定要求过电位 η 达到成核的要求，沉积层可以在较低的 η 值下沿着位错生长。这样一来，电结晶生长的条件在许多实际场合中便可以很容易地满足，不一定必须生成二维或三维晶核也能顺利地生长。但是生长点受阻或放电的离子过多以致超过电极表面可能提供的生长点时，成核过程多半会发生。

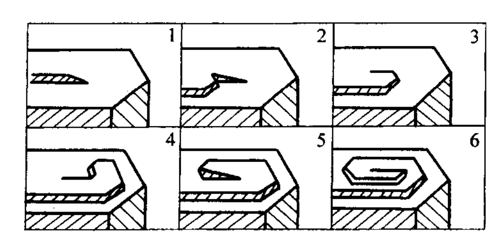


图 3.4-5 晶体沿着位错生长形成的螺旋位错形貌

生产条件下的研究结果表明：在被镀工件表面上，除了位错之外，针孔、气孔、划痕乃至微裂纹等缺陷都可以作为成核的中心。基体材料表面的杂质，特别是非金属夹渣也常是优先成核生长的部位。

2.2 沉积物形态

电沉积层的结晶结构取决于沉积的金属本身的晶相学特征，但其形态与织构则在很大程度上决定于电结晶过程的条件。外加电位对基体金属自由能的影响和阴离子吸附等因素，是造成电结晶形态和结构不同于一般的结晶的直接原因，并因此造成镀层形态和结构的多样性。镀层的结晶形态通常有以下几种。

1）层状 是常见结构，有时每层还包括许多小的台阶。

2）金字塔状 往往在低电流密度下出现，其尺寸随电流密度的增大而减小。

3）块状 可看作截头锥体。往往是因杂质或表面活性物质的吸附使垂直方向的生长受抑制而形成。

4）屋脊状 杂质或表面活性物质的吸附使层状结构转化成条形的屋脊状。

5）立方层状 属于块状与层状之间的过渡结构。

6）螺旋 螺旋形生长成金字塔形，成层排列地转上顶尖。

7）枝晶 树枝状的结晶，可以是二维或三维的。易于



从简单盐类镀液中出现。电流密度大或杂质夹带也易于形成类似矮枝或小的突疣。

8）晶须　属于线状的单晶。往往在高电流密度和带有有机杂质时出现。

9）粉状　过高的电流密度，接近或超过极限电流密度时易于使镀层呈粉状。

此外，还可出现各类的中间或混合结构。这些结晶形态用电镜等表面分析方法都可容易观测到。

生产实践证明，镀层的结晶形态和生长方式与过电位和电流密度关系密切。图 3.4-6 表明，随着电流密度和过电位的上升，结晶形态由金字塔状变为层状，然后又变为多晶结构。实质上，过电位才是决定结晶形态的首要因素，而过电位与电流密度又是密切相关的。显然，吸附原子（或吸附离子）的浓度和局部电流密度分布取决于过电位，晶核的临界尺寸、结晶生长过程中活性的阶梯数量实质上也取决于过电位。此外，对于结晶形态有着决定性影响的有机物质在电极表面上的吸附也取决于过电位。电位还间接影响溶液的表面张力等，这也影响到结晶的形态。

Barnes 很早就指出，过电位上升时结晶形态依下列方式转变：

棱锥或屋脊状→层状→块状→细致的多晶状

很高的电流密度会增强外向生长趋势而减弱层状生长。此时会因局部电流密度更高而导致枝晶的出现。

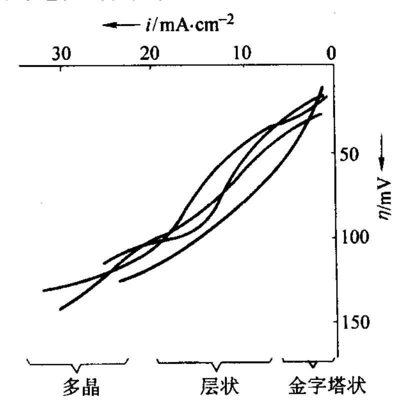


图 3.4-6　铜电结晶过程中电流密度和过电位与结晶形态之间的关系
（不同研究报告极化曲线之汇总）

3　镀层的结合及其影响因素

3.1　镀层结合的特点

镀层的结合主要取决于基体金属晶体结构的热力学和镀层的电结晶动力学。在热力学平衡条件下，金属原子能凝固成具有最低能量状态的金属晶体。这种最低能量状态是晶格点阵群间平均金属键力最大的状态，即金属内聚力最大的状态。但实际的金属材料是在非理想平衡态获得的，总是处于一定动力学制备条件下的一种较低的能量状态。电镀是一种偏离热平衡态较远的动力学过程，镀层的生长也只能是趋向于尽可能低的能量状态，使镀层获得与基体金属表面层和镀层内聚力相适应的结合力。这种结合力主要取决于结合面点阵原子间的结合模式和电镀工艺的影响。

镀层金属结合的主要特点如下。

1）镀层的结合薄层为与基体晶格匹配或外延生长的紧密结合层。在晶体学上属晶间、晶内或它们的混合结合形式。

2）结合力的物理化学本质是结合界面点阵群间的金属键力。因而理想结合强度高，与金属的内聚力强度具有相同的数量级。

3）绝大多数被镀金属基体是多晶体，获得的大多数金属镀层是细晶体结构。因而，金属结合的宏观结合强度一般是晶内和晶间结合的综合表现。

4）金属结合界面不可避免地存在电镀形成的缺陷和内应力环境。因而镀层的实际结合强度不易达到与内聚力相同的理想结合强度，一般低于冶金覆层的结合强度。

3.2　镀层结合模式

镀层金属与基体金属的结合，无论是金属离子沉积过程，还是随后可能的人工时效或自然时效作用中，这种点阵结构总是以有利于体系能量降低的某种形式存在，它可使镀层获得比机械附着力强得多的金属键合力。由于镀种金属和镀层生长条件的不同，两结合金属的晶体结构和晶格常数可能不同，镀层获得良好结合的点阵结构表现为不同的结合模式和匹配关系。

结合模式中简单的形式是镀层沉积在相同金属的基体上，在适宜的条件下，镀层金属维持基体金属上晶格的原有取向外延生长，基体结构的外延可能到达 4 000 nm 或更厚的程度。在这种情况下，结合力就是金属的内聚力，镀层能获得理想的结合强度。

实际镀层结合双方大多是不同的金属，甚至有的是合金，晶体结构和晶格常数都有差异。为了达到牢固的结合，必须要求结合双方金属的晶体结构相同（或相似），晶格常数相近。即使它们的晶体结构和晶格常数不同，如果晶格间距相差不大，也可以达到像同种金属一样的牢固结合。这种结合关系，可用图 3.4-7a 或 b 所示的结合模式图表示。即在起镀开始，电结晶过程有维持基体上晶格原有取向的趋势，新相沿着基体结构的外延生长，仍有可能到达相当的厚度（100～500 nm）。在平行方向上晶格间距不超过 15% 的情况下，会出现晶格取向的平行。此时，根据金属结合层形成条件不同，镀层金属会暂时地按照基体金属的晶格常数进行伸展或收缩生长；然后通过位错调整就可逐渐过渡到镀层金属所固有的晶格常数；对于这种初始金属镀层适应基体金属晶格畸变的情况，在一定工艺条件下，同样也会导致结合面基体金属晶格对镀层晶格的过渡性适应应变。例如铜和镍都是相同的面心立方晶格类型，晶格常数分别为 0.361 nm 和 0.352 nm，晶格常数仅相差为 2.5%，能够达到紧密结合，是常用的组合镀层；铁和铬也都是相同的体心立方晶格，晶格常数分别为 0.287 nm 和 0.288 nm，几乎相等，即使二者都是硬金属，也能保证有良好的结合。

当镀层与基体的晶格类型不同，或它们的晶格参数相差较大时，会产生新的晶体（晶核），其晶体结构将根据电镀条件和被镀金属固有结晶的不同而异，并将沿基体金属的结晶方向而成长，形成初期结合层。如图 3.4-7c 所示。

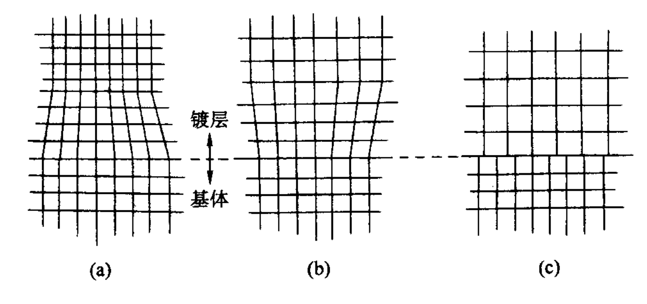


图 3.4-7　镀层的结合模式

如果沉积层的结晶结构和基体材料完全不同，实际上也常常在最适宜的条件下出现一定程度的外延生长。一般说

来，沉积结构的取向往往是企图使放电沉积的原子得到最佳的协配。这种最佳沉积条件一般是：基体的表面层结构具有大的晶粒，电沉积过程参数有利于侧向生长，基体表面层结构充分暴露等。从电结晶过程的特征来说，就是要求沿阴极与溶液的界面上粒子（包括待放电的离子和吸附原子）的运动要较自由，即传质或粒子的迁移较为方便，同时界面上的离子浓度要高。这样，基体表面结构对沉积生长的控制将在较低的电流密度、较高的镀液浓度、较高的镀液温度、较小的搅动条件下进行，易于形成沉积层结构的外延取向。

在实际生产中，当基体表面经过机械抛光，或加入了大量的表面活性的添加剂时，电镀过程中基体表面结构对沉积层生长的影响就会很快消失，影响镀层结构的主要因素将集中在镀液配方，镀液的实际状态和电镀过程的工艺参数等方面。因而增加电流密度、使极化升高或加入有机添加剂等，往往会减少外延的程度。

在正常情况下，随着沉积层的增厚，镀层结构从外延开始，经历一个过渡阶段之后，便转入自身的结构模式，表现出由镀液和工艺参数决定的镀层择优取向特性。镀层延续生长到某种厚度之后，常形成小晶面和发展出特殊的织构。在一些条件下，晶体形态随着小平面的集聚形式而发展，镀层的外表面将随镀层厚度的增大而变得粗糙。

对于镀层结合界面这种延续双方应变的过渡及消失，并使镀层获得良好结合的薄层区域，我们称之为紧密结合层。显然它包括了可能存在的基体金属在结合面的应变区域与镀层外延生长区域，以及可能的匹配生长区域和因结合界面原子互相扩散形成的合金化区域等。原则上讲，只要结合界面双方点阵能达到原子间的距离，发生金属键合作用，这种紧密结合层就存在。只有当紧密层达到一定的宏观厚度（如100 nm以上）和表面覆盖率，才表现出对良好结合的贡献。许多实际镀层在一般金相照片范围内，并未观察到明显的紧密结合层特征，也可具有满意的结合强度，这可能是因双方晶粒晶面的紧密包覆所致。尽管存在有较大的位错密度，削弱或减少了部分点阵原子间的金属键力，但总的结合力仍然是强的金属键力。若这种金属键力在遭到破坏时，则可能低于结合面两侧金属体相的内聚力，或高于其中一种金属材料的内聚力，这与镀种和电镀工艺有关系。

两种以上的原子共沉积为合金镀层时，其晶体结构取决于组成元素的原子结构和镀层形成工艺。一般同种原子间内聚力更大时，将形成共晶型合金镀层；若异种原子间作用力更大时，将形成混合型（固溶体）合金镀层。获得的合金镀层可为微晶或非晶态结构，若将其受热晶化，则析出金属间化合物成为共晶型合金镀层。在合金镀层的金属结合中，也可能存在因基体金属表面和合金镀层的互相连续应变而形成的紧密结合层。如对合金镀层生长初期的研究过程中，就观察到了某些合金组分的优先沉积现象。总之，镀层合金化有利于改变晶体结构和晶格参数，调整位错的不匹配关系，使镀层和基体实现良好结合。

3.3 镀层结合的影响因素

一般而言，在基体金属裸露的表面上，可用电镀制得结合良好的镀层。但对于具体工件的电镀，由于下列工艺因素和环境条件等影响，得到的实际镀层结合强度远低于理论计算结果。

1）表面污染物和氧化膜　金属基体表面上没有污染物和氧化膜是形成良好结合的首要条件，电镀前工件表面吸附的浮尘、油脂和胶体类物质，以及侵蚀造成的挂灰（如碳、碳化物和其他水解产物）等都必须彻底除净。污染物夹杂在镀层结合面，将阻隔点阵间金属键的形成，使结合强度降低（如果氧化膜不太厚，且在阴极表面能够溶解或还原，还可获得令人满意的结合力）。另外，镀液中表面活性剂选用不当或浓度过高，也易在电镀初期优先形成强吸附阻隔层，而降低结合力。

2）基体的弱表面层　零件表面存在与体相结构不一致的弱表面层，易使镀层沿该处剥落，而不是沿结合的界面破坏。有时肉眼就可见剥落镀层上的基体金属薄层。这种弱表面层可能是未除净的氧化皮、钝化膜或零件入镀槽前于空气中暴露时间过长而新生的氧化膜，也可能是材料固有的或过腐蚀形成的多孔表面，还可能是零件表面机械加工或压力加工时压入的一些杂质，或此类工艺通常形成的强度比本体材料低的畸变表面层。出现这种情况，不能通过改善电镀的工艺参数等因素来提高结合强度，只能预先采取措施，避免或除去弱表面层。对于多孔材料的压铸件，还需制备细密表面层以形成相对结合良好的紧密层。

3）有缺陷的弱起始层　镀层存在有缺陷的弱起始层会导致不良的结合。当剥离镀层时，基体金属表面往往粘附有薄镀层的痕迹。这类弱起始层有初镀时形成的疏松置换层，有因零件表面未洗净处理液就直接电镀、夹带杂质、起镀时产生烧焦或温度过低时入槽等不适工艺而形成的疏松结合层。在选择的工艺参数不合适、镀液严重污染等情况下电镀，也会造成金属镀层本身脆化、组织不致密及结合强度的降低。

4）镀层的内应力　镀层存在内应力的现象相当普遍。较大的内应力会使结合界面耐蚀性能变差，并将削弱强金属键力形成的结合强度。当内应力接近或超过镀层和基体的结合强度或它们本身的强度极限值时，将使零件变形，甚至引起镀层裂纹、起皮或剥落。

不同种金属结合时，镀层的点阵与基体金属的点阵常存在错配现象，点阵的错配和畸变给镀层引入应力，基体材料也会在应力上给镀层施加影响，习惯上称这些为外来应力。例如镍与铜相结合，二者都是面心立方结构，镍的晶格常数为0.351 7 nm，铜则为0.360 8 nm，若镍镀在铜片上，镍为了与铜较大的参数相适应，就要在界面上伸张，于是镍的晶格就会企图收缩，在没有别的内应力干扰的情况下，镍层内就形成拉应力（镍镀层附着在变形试片的月牙状内表面）；反之，若铜镀在镍片上时，则要产生压应力（铜镀层附着在变形试片的月牙外表面）。显然外界内应力依附基体金属而产生，因镀层剥离而消失。由组织结构反常而造成的应力称为内在应力，它对镀层使用中的结合性能往往有更大的影响。当各种因素的作用引起镀层收缩时，镀层表现出的应力为拉应力，反之，镀层趋向于膨胀时则表现为压应力。

根据镀层内应力测定的特点，通常将内应力分为宏观内应力和微观内应力。宏观内应力在镀层的整体上表现出来，它能使镀层整体变形，类似于材料的残余应力；微观内应力仅在晶粒大小尺寸表现出来，它常影响镀层的硬度，而在宏观尺寸上净值为零。镀液中的添加剂、光亮剂、整平剂及各种表面活性剂往往直接影响镀层的宏观内应力。铬、镍、铁、钴等镀层常具有很高的内应力，而铜、金、银、锌等镀层的内应力一般比较低。镀层内应力的性质不仅与金属的种类有关，也受沉积条件的影响。随着条件的变化，内应力不仅改变大小，也会改变符号。镀层的微观内应力与其显微硬度联系紧密，晶粒的大小、位错密度、杂质的吸附、添加剂和氢的吸附等凡能导致形成高的微观内应力的因素，几乎都造成镀层显微硬度的提高。由于微观内应力能在很宽的范围内变化，因而电沉积金属的硬度比其他冶炼方式得到的金属的硬度会有很大的不同。

镀层的内应力受以下几个主要方面的影响。

① 镀层厚度　镀层厚度增加，其结构和外延生长情况逐渐改变，导致内应力改变。



② 电流密度　一般电流密度升高，应力增加。

③ 镀液温度　一般温度升高，应力减小。

④ 溶液成分　成分不同，其内应力也不同。溶液中的添加剂的影响，有时比主盐还要大；溶液的 pH 值及电流波形等参数也影响镀层的内应力。

关于内在宏观应力的形成机理有位错、聚结、过能量、渗氢、夹杂等模型。其中渗氢模型似乎特别适宜于镀铬这类有大量析氢的沉积过程。含有氢的水溶液内在通电（如电镀、脱脂）或不通电（如弱腐蚀、酸洗）的情况下都可能有氢析出。氢除了以气泡的形式逸出外，也向金属内部渗入。氢渗入金属中有时形成气袋，也可能形成氢化物。氢在开始时使镀层的晶格膨胀，沉积过程中随着氢的扩散逸出，晶格便因收缩而产生拉应力。如果氢不离开镀层，而是向有利的结点及位错、空穴、隙缝、裂纹等缺陷处扩散而聚集，就会形成气袋而产生压应力。气袋中的高压将使镀层膨胀，造成镀层的宏观压应力。吸氢对镀层结合的危害直接表现为氢脆，它能使镀层脱落，使基材产生裂纹源。

5）预处理与预镀工艺的作用　预处理与预镀工艺的采用，对镀层结合质量影响极为显著。必须针对具体的基体金属，制定具体的预处理及预镀工艺，否则将难以保证镀层的结合质量。预处理要考虑基体金属的化学性质和表面状态，预镀则要考虑基体金属表面和镀层的电化学性质。预处理包括机械处理、化学脱脂及电化学处理。而预镀则是用专门的预镀液在预处理好的工件上镀覆形成有利于金属结合良好的过渡或阻挡结合层，其主要目的是避免在正式电镀时生成弱的电镀起始结合层。

对指定的电镀溶液，当镀种金属的平衡电位高于基体金属的平衡电位（即基体金属更活泼）时，易发生置换反应，在电镀初期可能形成疏松置换层，造成镀层结合不良。对有的镀层体系，采用工件带电入槽电镀，或先大电流冲镀（闪镀）后调为正常电镀参数，都能以快于置换反应的速度，形成连续、紧密的电镀覆盖薄层，而获得良好的结合强度。例如表面为活化态镍层的工件就可带电入槽，直接进行酸性镀铜。但有的金属结合体系，如钢铁表面上直接镀正电位的 Au、Ag、Cu 等时，会出现结合不良的现象，对此应选用合适的镀液体系，用中间电位金属预镀能与双方结合良好的过渡金属薄层（约 0.01 ~ 1 μm 即可）。预镀金属的选择有时还需考虑晶格类型和参数的互相匹配问题。预镀的时间一般很短，可用数秒内的大电流冲镀或闪镀，也可用 10 多分钟的常规电流密度预镀。

4　化学镀的特点

化学镀是指在固体表面催化作用下，通过水溶液中还原剂与金属离子在液-固相界面的氧化-还原反应进行的金属沉积的连续过程。由于反应必须在具有催化性的材料表面进行，因而又称为自催化沉积（自催化镀）。虽然化学镀不需要外电源，但其过程实质是氧化还原反应，仍有电子转移。无电源的化学沉积过程还有以下两种方法。

1）置换法　将还原性较强的金属工件放入氧化性较强的金属盐溶液中，溶液中的金属离子接受工件给出的电子后便沉积在工件上形成镀层，如铁放在硫酸铜溶液中沉积出铜。

2）接触镀　将金属工件与辅助金属接触后浸入沉积金属盐的溶液中构成原电池，电位低的辅助金属被溶解放出电子后，工件上就沉积出溶液中金属离子还原出的金属层，类似于电镀。

但以上两种方法均缺乏实际应用价值。而用还原剂在自催化活性表面实现连续金属沉积的化学镀是惟一能代替电镀法的湿法沉积过程。

化学镀中，还原金属离子所需的电子由还原剂供给，溶液中的金属离子吸收电子后在工件表面沉积的反应为

$$Me^{Z+} + \underset{\text{由还原剂提供}}{\underset{\uparrow}{Ze}} \xrightarrow{\text{表面上的催化}} Me \qquad (3.4\text{-}14)$$

化学镀涉及一系列复杂步骤，包括金属离子与还原剂在水溶液中向固体表面扩散、简单金属离子水化程度的降低和重排或络离子配体的变换或配位数的降低、还原剂在固体表面的吸附以及在表面活性中心的催化脱氢、初生态原子氢（或是氢化物离子，即氢阴离子）与金属离子的还原反应，直至最终形成金属原子的沉积。在这些过程中还伴有氢的析出等副反应。在上述步骤中还原剂在催化表面所进行的脱氢步骤往往是化学镀过程的控制步骤。

化学镀的基本条件如下。

1）被镀表面应具有催化活性　被还原金属也应具有催化性质，以使沉积过程能自动连续进行。

2）还原剂的氧化电位应低于被还原金属的平衡电位，一般应低 0.3 V 以上。

3）能通过调节参数（如 pH 值、温度等）实现对过程的人为控制。

4）溶液本身不应自发发生氧化-还原反应。

化学镀常用的还原剂为次磷酸盐和甲醛，近期又逐渐采用硼氢化物以及胺基硼烷类和肼类衍生物等做还原剂。这种自催化反应目前已成功用于镀敷镍、钴、钯、铂、铜、银、金等金属及其合金。

在工件表面化学镀镍，以 $H_2PO_2^-$ 作为还原剂在酸性介质中的反应为

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + Ni + 2H^+ \qquad (3.4\text{-}15)$$

对于常用的化学镀 Ni-P 合金的沉积机理，目前有氢原子理论、氢化物传输等多种理论。氢化物传输理论认为，在酸性介质中，$H_2PO_2^-$ 在催化表面与水反应放出还原能力很强的氢化物离子（氢的负离子）

$$H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow{\text{表面催化}} H_2PO_3^- + H^+ + H^- \qquad (3.4\text{-}16)$$

Ni^{2+} 被 H^- 还原后沉积在工件表面

$$Ni^{2+} + 2H^- \longrightarrow Ni + H_2\uparrow \qquad (3.4\text{-}17)$$

H^- 同时可以和 H^+ 反应放出氢

$$H^+ + H^- \longrightarrow H_2\uparrow \qquad (3.4\text{-}18)$$

对磷的共析解释为

$$2H_2PO_2^- + 6H^- + 4H_2O \longrightarrow 2P + 5H_2 + 8OH^- \qquad (3.4\text{-}19)$$

上述反应沉积出的镀层的含磷量范围 w（P）=（3 ~ 15）%，当磷含量 w（P）≥7%则为非晶态组织。

用硼氢化钠作为还原剂沉积 Ni-B 合金时，溶液中的主反应为

$$2Ni^{2+} + NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{表面催化}} 2Ni + 2H_2\uparrow + 4H^+ + NaBO_2 \qquad (3.4\text{-}20)$$

硼化物的形成反应为

$$4Ni^{2+} + 2NaBH_4 + 6NaOH \longrightarrow 2Ni_2B + 6H_2O + 8Na^+ + H_2\uparrow \qquad (3.4\text{-}21)$$

刚从 $H_2PO_2^-$ 溶液中镀出的镍层属于层状结构，但可以隐约看出有垂直的柱形。电子衍射证明，它们属于磷溶于微晶镍中的过饱和固溶体。镀层在 400℃下热处理导致 N_3P 相的沉淀和晶粒的长大。磷含量在 7%左右是镀层性能发生突变的临界值，低于此值镀层结构呈 Ni_3P 分散于 Ni 基体的形式，而高于此值结构相反。镀层结构中 Ni 的 {111} 面垂直于表面，热处理使取向增强。N_3P 相的 {110} 面则与 N 的 {111} 面平行。用肼作还原剂时，镀层呈纤维结构，在



750℃下再结晶。

化学镀镍硼镀层基本上是无定形态。在400℃下热处理后，再结晶析出Ni和Ni_3B。含硼大约1%的镀层即具有800HV左右的硬度，热处理后还能再增高。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）

第5章　气相沉积层的形成与结合

1　气体与固体的相互作用

在气相沉积中，蒸发或溅射的物质沉积在基体（衬底、基片）表面形成镀膜，是从气态向固态进行状态转化的结果，这一过程可称之为“气相凝结”。在此过程中，蒸发或溅射的气体物质与固体的衬底间的相互结合，主要是通过物理吸附和化学吸附来实现的。

1.1　物理吸附

用化学反应中键的观点来考虑，物理吸附是因为表面上的原子键处于饱和状态，表面变得不活泼，表面上只是由于范德华力（即分子力，包括取向力、诱导力、色散力）等静电的相互作用使原子和分子间产生吸附作用而结合。

物理吸附的分子力 f 常用半经验公式表示：

$$f=\frac{\lambda}{r^s}-\frac{\mu}{r^t}\quad(s>t) \tag{3.5-1}$$

式中，r 为两分子中心间的距离；λ，μ，s，t 都是正数，由实验确定。λ/r^s 是正的，代表斥力；$-\mu/r^t$ 是负的，代表引力。f 的变化曲线如图3.5-1a所示。

在 $r=r_p$ 处，斥力与引力相互抵消，$f=0$。r_p 一般为0.3～0.4 nm。

当 $r>r_p$ 时，$f<0$，引力使分子接近；当 $r<r_p$ 时，$f>0$，斥力使分子离开。r_p 是平衡位置。

分子力的有效作用距离很小，在1 nm以内。

分子间的相互作用常用图3.5-1b的位能曲线来表示。由上式可推出分子位能 E_p 的公式：

$$E_p=\frac{\lambda'}{r^{s'}}-\frac{\mu'}{r^{t'}} \tag{3.5-2}$$

可见 E_p 与 f 公式的形式相似，二者曲线的形状也类似。分子位能曲线是一条向下的凹曲线，分子在 r_p 处位能最小，最稳定。

在真空镀膜中，气相分子（金属蒸气、水及油等分子）与固相表面（基体）接近到分子力的有效作用距离，且在 r_p 处的动能小于位能的绝对值时，气相分子就在距基体表面 r_p 处做微小振动，即气相分子被吸附在基体上。这一物理吸附过程是放热过程，放出的热量 q_p（位能曲线凹坑深度）称物理吸附热。q_p 在数值上与液化热相近。

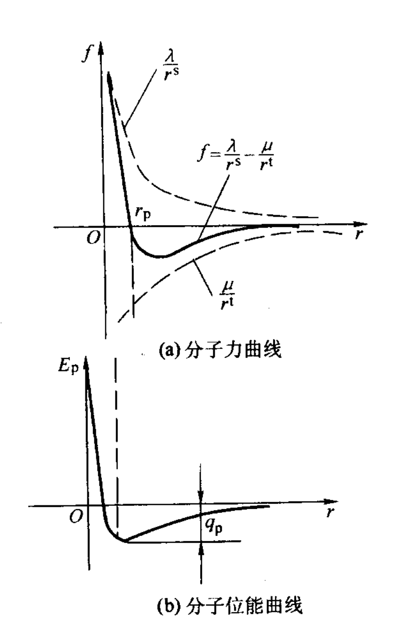
物理吸附的吸附热较小，约为8～20 kJ·mol^{-1}（相当于0.1～0.2 eV/分子）。一些物质的吸附热及液化热可从有关表格中查出。

物理吸附类似于蒸气的凝聚和气体的液化，没有电子转移，分子结构变化不大。被吸附的气体可以是单层的，但更多场合下是多层的。物理吸附是不需要激活能量的自发过程。

1.2　化学吸附

化学吸附的力是主价键力，包括离子键力、共价键力和金属键力。固体表面分子有剩余空悬键存在，当气相分子进入剩余键力的作用距离（约0.1～0.3 nm），且该力尚未饱和时，气相分子就会被吸附在固体表面上。

化学吸附的位能曲线见图3.5-2。在曲线的 $r>r_a$ 范围与图3.5-1b相同，这说明靠近表面的分子首先进行物理吸附。这是因为物理吸附发生在任何分子之间，并且其作用距离较价键力大的缘故。当气体分子的初始动能使其与固体表面分子接近到主价键力作用距离从而越过位垒 E_a（即 $r<r_a$）时，即引起化学吸附，最终放出大量的热能。显然，分子距离为 r_c 时处于最稳定的化学吸附状态。而分子（原子）间的距离从 r_a 减小到 r_c 时，势能共减少了 $E_d=q_c+E_a$。其中 E_d 为化学吸附的解吸激活能，简称脱附能；q_c 为化学吸附热，其值和化学反应的生成热相近。由于化学吸附位能曲线的凹坑比物理吸附的凹坑深，因而化学吸附更稳定。



(a) 分子力曲线

(b) 分子位能曲线

图3.5-1　物理吸附的分子力及分子位能曲线

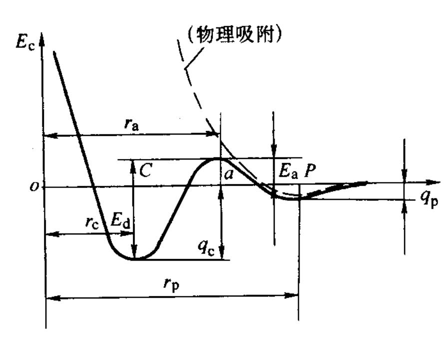


图3.5-2　化学吸附的位能曲线

化学吸附时，基体原子与被吸附的分子（原子）间发生化学反应，其间的电子云重新分布或移动，旧的化学键被破坏，新的化学键产生。化学吸附热约为170～350 kJ·mol^{-1}。一些物质的化学吸附热、化合物生成热及化学激活能可从有关表格中查出。

在真空镀膜中，气相分子必须在物理吸附的基础上，越过能量位垒 E_a 这个“峰”，即必须获得位能 E_a 加以激活才能产生化学吸附，故 E_a 称为“化学激活能”。创造金属蒸气分子和基体分子主价键力发生作用的条件，以便形成牢固的化学吸附，是增强膜-基界面间附着强度的重要手段。

化学吸附有特殊的选择性，它与基体表面原子的电子结构和吸附原子（分子）的结构有关，不同晶面的化学吸附性质也各不相同。表3.5-1列出了某些气体和金属组合产生吸

附的几种情况。

表 3.5-1 某些气体在金属表面上的化学吸附

气体	快 速 吸 附	缓慢吸附	0℃以下不吸附
H_2	Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni，Rh、Pd、Pt、Ba	Ga、Ge	K、Cu、Ag、Au、Zn、Cd Al、In、Pb、Sn
O_2	除 Au 以外的全部金属	—	Au
N_2	La、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、W	Ga、Ba	与 H_2 相同，加上 Ni、Rh、Pd、Pt
CO	与 H_2 相同，再加上 La、Mn	Al	K、Zn、Cd、In、Pd、Sn
CH_4	Ti、Ta、Cr、Mo、W、Rh	Fe、Co、Ni	—
C_2H_4	与 H_2 相同，再加上 Cu、Au	Al	与 CO 相同
C_2H_6	与 CH_4 相同，再加上 Ni	Fe、Co	—
H_2S	W、Ni	—	—
NH_3	W、Ni、Fe	—	—

常见气体对对大多数金属而言，其吸附强度大致可以按下列顺序排列：

$$O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$$

向表面碰撞的分子，或被表面所吸附，或被反射回到空间。被吸附的分子有时会得到解吸激活能而从表面上脱附。向表面碰撞的气体分子被物理吸附或化学吸附的概率一般为 0.1～1。对蒸发金属可近似考虑为 1。

被吸附的气体分子停留在表面上的时间，可通过平均吸附时间 τ（即吸附到表面上到从表面上解吸所需时间的平均值）来确定。

$$\tau = \tau_o \exp\ (E_d/RT) \qquad (3.5\text{-}3)$$

式中，τ_o 为常数；R 为气体常数；T 为热力学温度。

由于与镀膜技术有关的一些金属材料的解吸激活能 E_d 值均较大，故膜材在基体上的停留时间是较长的。

2 薄膜的生长

对真空镀膜形成过程的研究从 20 世纪初起经历了肉眼观测、电子衍射、电子显微镜观测三个时期。目前可用电子显微镜在边蒸发边观察的过程中仔细地研究镀膜的形成过程，并可借助多种现代仪器进行深入的微观分析。

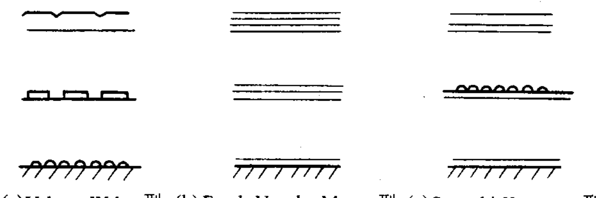
薄膜的形成过程不是外来原子在基体上随机的简单的堆积，而是根据形成条件，可以生长成非晶态、多晶及单晶的薄膜。

薄膜的形成过程如图 3.5-3 所示的三种基本类型：

1）核生长型（Volmer-Weber 型）；

2）单层生长型（Frank-van der Merwe 型）；

3）单层上的核生长型（Stranski-Krastanov 型）。



(a) Volmer-Weber型 (b) Frank-Van der Merwe型 (c) Stranski-Krastanov型

图 3.5-3 薄膜生长的三种类型

2.1 核生长型

核生长型是在基体表面上形核、核生长、合并，进而形成薄膜。沉积膜中大多数属于这种类型。图 3.5-4 表示了核生长型薄膜的形成过程。

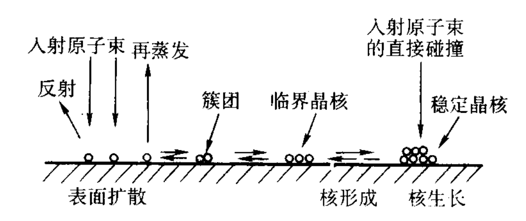


图 3.5-4 基体表面上的形核与生长

1）形核　从蒸发源蒸发出的原子和基体碰撞，部分被反射，多数被吸收。吸收的原子在基体表面上发生表面扩散，沉积原子之间产生二维碰撞，形成簇团，或许停留一段时间发生再蒸发。

簇团和表面扩散原子相碰撞，或吸附单原子，或放出单原子。此过程反复进行到原子数超过某一临界值时即变为稳定的三维晶核。

能否在基体表面形核取决于撞击基体表面粒子的流量和再蒸发粒子的流量。当撞击基体表面粒子的流量很小时，这些粒子在未遇到其他粒子前如果被再蒸发就不能形核。另外，再蒸发粒子的流量取决于蒸发材料在基体温度下的蒸气压，提高基体温度会使再蒸发粒子的流量增大，而导致不能形核。对于一定的入射粒子流量，存在着沉积的临界温度。因此提高蒸发速率和降低基体温度有利于晶核的形成。最初的晶核按统计规律分布，大小一般为几纳米，晶核间的平均距离为几十纳米。

2）晶核长大　稳定的晶核通过捕获表面扩散原子或靠入射原子的直接碰撞而长大，形成岛状。

3）岛状核合并成网膜　岛状核长大到互相接触时，开始发生合并，进而形成网膜。晶核长大过程中也存在再结晶过程，再结晶对最终得到的薄膜结构有着非常重要的影响。

4）网膜发展成连续膜　在沉积中网膜的厚度增加，开口和沟道被填充，进而变成连续膜。

目前由电镜可以看到约 1 nm 的小岛和岛的成长与兼并过程。岛进一步生长，形成网状膜，膜上有形状不规则的开口。当膜的平均厚度进一步增加时便形成了连续膜。这时入射膜材的原子即开始撞击同类原子，其结合能即可提高，反射或解吸现象便明显减少。

2.2 单层生长型

单层生长型是沉积原子在基体表面上均匀地覆盖，以单

原子层的形式逐次形成的。当沉积原子与基体原子间的相互作用较强并大于沉积原子间的凝聚力时，就可能形成层状生长。理想的外延生长就应该是这种类型的生长。在 PbSe/PbS，Au/Pd，Fe/Cu 等系统中可以见到单层生长。

2.3 单层上的核生长

这种生长是在最初 1~2 层的单原子层沉积之后，再以形核长大的方式进行。当沉积原子与基体表面原子的相互作用强，且沉积原子的凝聚能很大时，会发生这种面层上的核生长。产生这种生长的材料与基体的组合比较少。一般在清洁的金属表面上沉积金属时容易产生，例如 Cd/W、Cd/Co 等属于这种生长模式。

薄膜到底以哪种形式生长，无疑是由薄膜物质的凝聚力与薄膜-基体间吸附力的相对大小、基体温度等因素决定的，但详细情况目前还没有搞清楚。

影响薄膜生长的主要因素如下。

1）机体温度　基体表面温度高于沉积的临界温度，由于沉积粒子的再蒸发而不能形成薄膜。在临界温度之下，基体温度较低时沉积粒子依靠自身能量难于在机体表面进行长程迁移和扩散，得到的膜层组织多为粗大柱状、锥状晶。提高基体温度沉积粒子的迁移、扩散能力增强，膜层组织转化为细柱状晶。基体温度超过膜材的再结晶温度时，薄膜组织为再结晶等轴晶。

2）镀膜真空度　真空度低时，蒸发气体原子与残余气体碰撞的概率高，平均自由程短，沉积效率低。同时也使蒸发原子的能量降低，这些低能原子或其碰撞后形成的原子团达到基体表面后，很难迁移、扩散，致使膜层形成粗大的锥状晶。

3）蒸发速率　在一定的真空度下蒸发镀膜，残余气体碰撞基体表面的速率是一个常数，因此以较高的沉积速率生成的膜层中残余气体的含量较低。

4）基材与膜材　基体材料与镀膜材料原子间的亲和力较强时，初始形核数量较多，膜-基结合力较大。基材与膜材的线胀系数不同时，结合界面会产生应力。

3 不同晶态的形成

3.1 多晶薄膜的形成

薄膜生长过程通常是通过上述岛状结构中“岛”渐渐生长而成的。由于岛长到一定大小时将形成各种各样的界面，因而一般情况得到的是多晶体薄膜，即由多数微小的结晶集合在一起形成的薄膜。薄膜结构最显著的特征是晶粒细小，晶粒尺寸小于 1 μm。难熔化合物的晶粒尺寸常小于 100 nm，某些情况下小到 5~10 nm。用真空镀膜制成多晶薄膜是方便的，而制成单晶薄膜和非晶态薄膜则需要有一定的条件。

3.2 单晶薄膜的形成

所谓单晶就是材料的所有部分任一晶轴的取向完全相同，其所有的原子或分子均以正确的规则进行排列。由于岛状生长的薄膜必然是许多晶粒的集合，因而实际上被称为单晶膜的物质是取向大致相同的晶粒集合体，其相邻晶粒的晶轴稍有差异。在真空镀膜中，制成单晶薄膜的技术统称为外延技术。概括地说，外延技术就是在某一单晶基体上（或核心上）低速率地严格按一定取向生长薄膜的方法。

用真空镀膜技术制备单晶时，需要控制很多因素，其中最主要的是基体取向和外延温度。为了得到单晶膜常用单晶基体，这是因为在单晶基体上生成单晶膜时应力较小。在实用上，基体与薄膜采用同种物质，例如在 n 型硅单晶的（111）面上生长 p 型硅单晶薄膜，称为同质外延。基体物质与薄膜物质不同时，也可以生长成单晶膜，这称为异质外延。在实际操作中保持解理面的新鲜是很重要的，经常采用的办法是在真空环境中就地劈开解理面，在不受环境污染的条件下制膜。但是对 Cu、Ag、Au 来说要得到良好的外延，还要适当地对基体表面施加污染或制造缺陷才行。制备单晶膜时必须使基体保持在某一临界温度以上，一般把这个临界温度称做外延温度。外延温度随物质组合的不同有较大的改变，与蒸发速率也有一定的关系。

分子束外延时，分子束的分子入射到加热的基体表面后，与基体表面进行的反应步骤包括：分子束的分子或原子吸附在基体表面；吸附的分子在表面迁移和离解为原子；该原子与近基体原子结合，成核并外延成单晶薄膜；在高温下部分吸附在基体薄膜上的原子脱附。

人们已经研究了 Ga 和 As 分子束在 GaAs（100）基体上生长 GaAs 的动力学模型。由图 3.5-5 可见，无论用 As_2 或 As_4 分子束，其在 GaAs 基体上的行为都是先被吸附形成弱束缚状态，然后再由化学吸附结合到晶格结点上。其中，图 3.5-5a 表示 As_2 分子首先被物理吸附，当它在薄膜迁移遇到成对的 Ga 原子时分解形成 Ga-As 键，进行晶体生长。若表面有很多 Ga 原子，As_2 的粘附系数（被化学吸附的分子数与入射到基体表面分子数的比值）将增大，甚至接近 1；当表面没有自由的 Ga 原子或温度高于 500℃时，As_2 的粘附系数很小。在没有 Ga 原子的情况下，As_2 将不分解而脱附或在 330℃的温度下生成 As_4 而脱附。图 3.5-5b 表示 As_4 分子首先被物理吸附。在基体温度大于 180℃时被吸附的 Ga 原子的分布控制着 As_4 的沉淀与反应。由于 As_4 分子与相邻的 Ga 原子的表面化学反应是成对相互作用的过程，所以尽管 GaAs 表面被一个 Ga 原子层覆盖着，As_4 的粘附系数也不超过 0.5。由上可见，只要有相对于 Ga 束流过剩的 As_2 或 As_4 束流，则在一定的温度下都可以生长出理想的 GaAs。

与真空蒸镀法相比用溅射法可在较低基体温度下制得单晶薄膜。如 ZnSe 单晶体材料需在 1 000℃下合成，采用溅射法可在 150℃基体温度下制成。在 $Bi_{12}GeO_{20}$ 单晶基体上外延生长 $Bi_{12}TiO_{20}$ 膜时，基体温度要在 400~450℃。

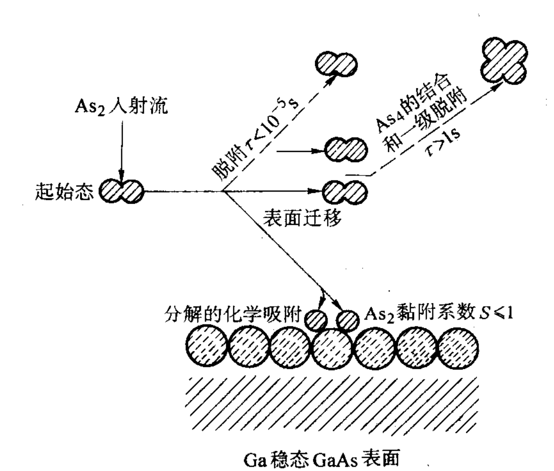
3.3 非晶态薄膜的形成

非晶态材料具有一系列特殊优异的物理性能。近年来，非晶态的耐磨、抗蚀、耐热材料及非晶态的磁性、半导体、超导、光电转换等材料的研究和应用愈来愈受到重视。制作非晶态材料的常规方法是液态急冷法，它要使材料在高温液态下以 10^5~10^6℃/s 以上的冷却速度急剧冷却，使结晶过程无法进行，才可能得到非晶态。急冷是制成非晶态的必要条件之一，但并不是充分的条件。结晶学上的因素：晶体结构、缺陷的数量和形式、材料的晶态转变温度、材料沉积的机构及工艺参数等都是制成非晶态材料的重要因素。

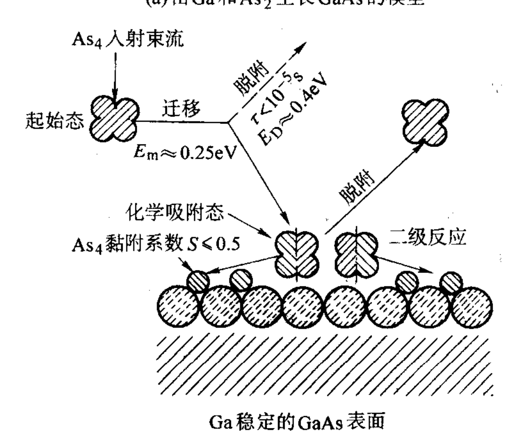
蒸镀、溅射镀膜、等离子体增强化学气相沉积及离子束混合等技术是制备非晶态材料的常用方法。目前已能得到非晶态的物质有 Be，Y，Ti，V，Nb，Ta，Cr，W，Mn，Re，Ni，Co，Pd，Ga，C，Si，Ge，Sb，Bi，As，Se，Te 以及一些合金。

如用溅射法制造非晶膜时，为使基体稳定低于薄膜的结晶温度，在通常的溅射装置中基体经常需要通水冷却，甚至用液氮或液氦冷却，并设法减少靶对基体的热辐射。溅射 SiC 靶时，要得到非晶 SiC 膜其基体温度必须低于 500℃。成膜室内存在某些残余气体时会使材料的结晶温度提高。如在 W、Mo、Ta、Zr 和 Re 膜中含有摩尔分数为 1% 的 N_2 时，就易于得到非晶膜。大多数高熔点化合物（如氧化物、碳化物、钛酸盐、铌酸盐、锡酸盐等）和 C、S、Ge、Si、Se 和

Te 等的结晶温度较高，易于在室温或更高温度下制得非晶薄膜。



(a) 由 Ga 和 As_2 生长 GaAs 的模型



(b) 由 Ga 和 As_4 生长 GaAs 的模型

图 3.5-5 砷稳态结构下，As_2 和 As_4 分子束外延生长 GaAs 的形核作用模型

按现有经验归纳起来：

具有面心立方晶格和六角密集晶格结构的物质，难以成为非晶体；

共价键的物质容易形成非晶体；

过渡金属容易形成非晶体。

在实际装置中，基体温度必须低于某一临界温度才能制作非晶态薄膜。为消除非晶态薄膜的缺陷需进行退火处理，退火温度应在晶化温度之下进行。

4 不同沉积方法的成膜及薄膜结构特点

4.1 蒸发镀膜的薄膜结构特点

前面介绍的薄膜生长过程主要指蒸发镀膜。用蒸镀可制成多晶、单晶和非晶薄膜，一般工艺条件下形成多晶薄膜，晶粒尺寸一般在 10 ~ 100 nm。通常薄膜结构由微晶粒密堆积成的柱状体或锥状体组成。当蒸气流斜入射到基体表面时，柱状体斜向生长。

由于膜生长过程中受基体表面状态、基体温度和工艺参数等影响，薄膜的结构很不相同。尤其是基体温度及镀膜后回火温度对结晶状态、晶粒尺寸影响最显著。温度高、膜厚，晶粒尺寸大，非晶态可以转变为晶态。如在高真空下在单晶硅基体上镀硅膜，基体温度在 800℃，550℃，320℃ 及室温时，分别形成完整的单晶硅膜，有很多堆垛层错缺陷的单晶硅膜，多晶硅膜及非晶态硅膜。晶粒尺寸小，密堆集密度高，结晶缺陷密度高，一般表现出薄膜的硬度高，与基体的附着力较好。分立排列或排列不紧密的柱状体，大大增加了薄膜比表面，使其具有强吸收水蒸气和内部产生侵蚀的作用，薄膜的化学性能不稳定，薄膜密度减小，表面粗糙，附着性能变差。

4.2 溅射镀膜的薄膜结构特点

溅射镀膜的薄膜生长过程与蒸发镀膜基本相同。与蒸发镀膜相比，溅射镀膜时每个粒子到达基体时所带的能量很大，热蒸发原子所带能量大约为 0.2 eV，溅射原子大约为 1 ~ 50 eV。溅射膜层的特殊结构和性能主要是由于这些到达基体的溅射粒子所带的高能量所致。高能溅射粒子在成膜过程中产生的实际效果是：使膜表面温度上升，使膜的表观结构发生变化，使膜层和基体的附着力增加，会形成准稳态相的膜层（如类似金刚石相的碳膜和非晶态膜等）。选择性附着和选择性反溅射效应还引起膜层组分发生变化。由于高能粒子打入膜层的效果，还引起膜层中杂质气体的混入、缺陷的产生及内应力的增加等。

溅射薄膜的结构同样受多种工艺参数的影响，其中以溅射气压和基体温度的影响更为显著。图 3.5-6 是描述薄膜结构与氩气压力 P_{Ar} 和基体温度 T 对膜材料熔点 T_m 比值的一种关系模型图（磁控溅射沉积约 25 μm 的钼、铬、钛、铁、铜和铝合金膜）。图中 1 区 T/T_m 小，原子迁移率低，加之阴影效应，形成由锥形晶粒组成的多孔结构，晶粒间有空洞，附着不良；过渡区是由密排纤维状晶粒组成的过渡结构，晶粒致密，膜密度较高；Ⅱ区由晶界致密的柱状晶粒组成，随着 T/T_m 加大，晶粒变大，表面出现凹凸不平；Ⅲ区 T/T_m 大，由等轴晶粒组成，主要由体扩散再结晶过程形成。

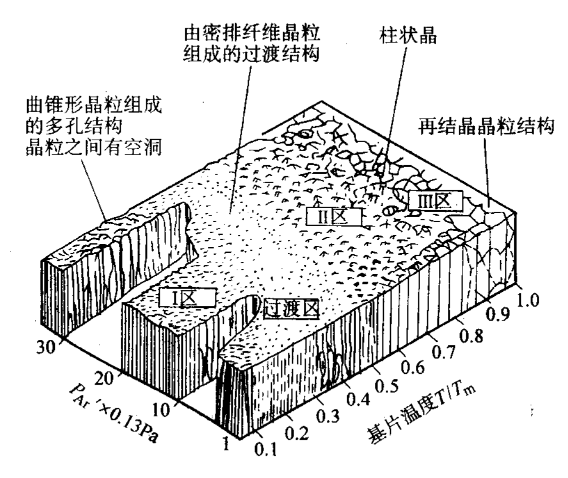


图 3.5-6 基体温度和氩气压对金属膜结构的影响

4.3 离子镀的成膜及膜结构特点

离子镀是指基体表面和沉积膜经受高能粒子轰击的原子级薄膜沉积过程。在离子镀中轰击离子的能量大约为几至数百电子伏。

（1）离子轰击在离子镀过程中的作用

1）离子轰击基体产生的效果　在膜层沉积之前，离子对基体表面的轰击作用会产生下述许多效果。

① 离子溅射清洗。可清除基体表面的污染层和氧化物。

② 产生缺陷。轰击粒子传递给晶格原子的能量 E_t 决定于粒子的相对质量，其值



$$E_t = \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} E \qquad (3.5\text{-}4)$$

式中，M_i 为入射粒子质量；M_t 为靶原子质量；E 为入射粒子能量。

若入射粒子传递给靶原子的能量超过离位阈（约 25 eV），则晶格原子就会产生离位并迁移到间隙位置，从而形成空位和间隙原子等缺陷。其凝聚会形成位错网络。

③ 破坏表面结晶结构，改变表面形貌，增加表面粗糙度。

④ 温度升高。轰击粒子能量大部分变成表面热。

⑤ 造成气体渗入表面，溅射作用、表面区域的扩散及高缺陷浓度和高温的增强扩散使表面成分变化。

2）离子轰击对膜基界面的影响　膜材离子沉积时离子轰击对基体与镀层交界面产生如下影响。

① 物理混合。膜材粒子凝聚生长的起始阶段，由于高能粒子注入，被溅射原子的散射以及表面原子的反冲注入等效应，将在膜-基界面处形成一定厚度的混合界面层（有的将这种非扩散型的混合层称为"伪扩散层"），例如，在钢基体上用冷阴极电弧源离子镀钛膜时，钛-铁混合界面层厚度约为 30 nm，钛原子扩散深度约为 100 nm。磁控溅射离子镀在铜基材上镀铝膜时，混合界面厚度约为 1 ~ 4 nm。而且负偏压越高，混合界面越宽。这种混合界面能有效提高薄膜的附着强度。

② 增强扩散。近表面区的高缺陷密度和较高温度会提高扩散率，离子轰击会进一步强化表面偏析，增强沉积原子和基体原子的相互扩散。离子镀能使金属材料表面合金化。

③ 增加基体表面的成核密度。离子轰击造成表面形貌等变化，可以提供更多的成核位置。

此外，离子轰击可能溅射掉结合得较为松散的原子，可以改善表面覆盖度，增加绕射性。

3）离子轰击在膜生长中的作用　在离子镀过程中，离子对膜的轰击作用可能影响到膜的形态、结晶组分及其各种性能。

① 离子轰击作用能消除柱状晶。如利用磁控溅射离子镀在铜基体上沉积铝膜时，其铝膜断口分析表明，基体负偏压小于 1 000 V 时是粗大的柱状晶，负偏压高于 1 000 V 时可消除柱状晶。这是因为随着负偏压的增高，轰击基体的离子能量也增加，高能离子的轰击破坏了粗大柱状晶的形成条件。

② 影响膜层的内应力。通常，真空蒸镀薄膜具有拉应力，溅射沉积薄膜具有压应力。由于离子镀中的离子轰击会强迫原子处于非平衡位置，因此可以增加其应力。但通过增强扩散和再结晶等应力释放过程，也可以使应力减弱。一般说来，材料熔点越高，离子轰击越容易使其膜层应力增加。

③ 可以提高材料的疲劳寿命。如 Q235 钢试样分别经离子镀铝、钛、不锈钢及铬之后，疲劳寿命可提高 1 倍至几倍。这是由于高能粒子轰击使基体表面产生压应力和使基体表面合金化所致。

（2）离子镀薄膜的结构模型

在离子镀膜的诸多工艺参数中，基体温度和入射粒子能量两参数尤为重要。图 3.5-7 是基体温度、入射粒子能量与薄膜结构的一种关系模型（用二极离子镀镀铜、锌、锗材料薄膜，膜厚约 1.5 μm）。图中入射粒子能量较低时为无定型；能量在 350 eV 以上，基体温度低，或入射粒子能量较低，基体温度 T 与膜材熔点 T_m 比值在 0.4 左右时，为细小柱状多晶结构（Ⅱ区）；当入射粒子能量在 500 eV 以上，$T/T_m \leqslant 0.1$，或 $T/T_m \geqslant 0.5$，而入射粒子能量在 200 eV 时，为疏松的大晶粒柱状体结构（Ⅲ区）。可见，在较低基体温度下，粒子轰击能使膜晶粒细化。用较高粒子能量轰击或基体加较高温度，两者对薄膜结构所起的作用类似。

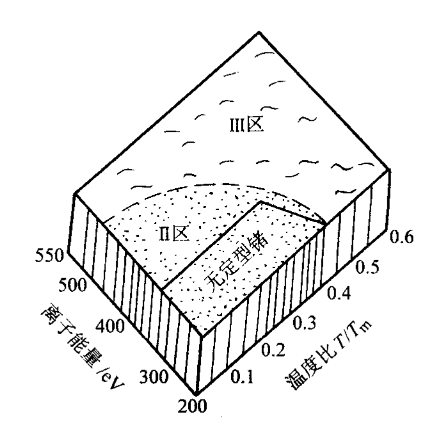


图 3.5-7　离子镀 Cu、Zn、Ge 薄膜结构模型

4.4　离子束辅助沉积的成膜特点

离子束辅助沉积（IBAD）是把离子束注入与常规气相沉积相结合的薄膜合成方法。它是一个在离子注入过程中物理及化学效应同时起作用的过程。物理效应包括碰撞、能量沉积、迁移、增强扩散、成核、再结晶、溅射等；化学效应包括化学激活、新化学键的形成等。图 3.5-8 示出了离子束辅助沉积所发生的各种微观过程。

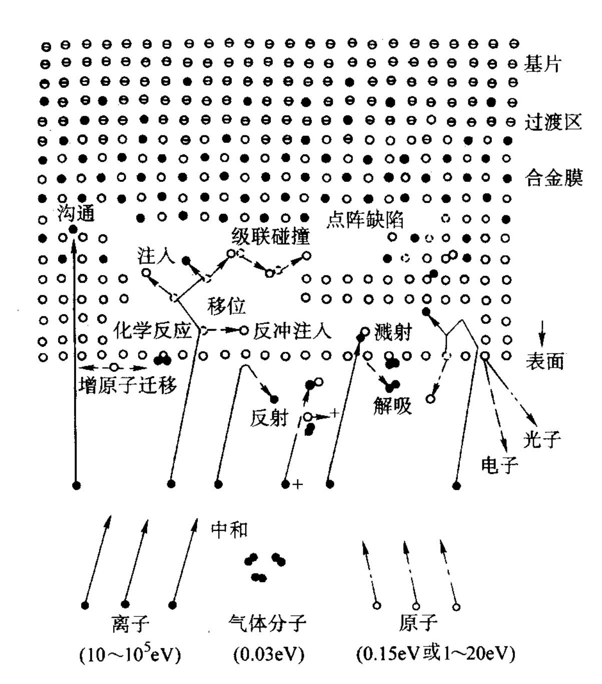
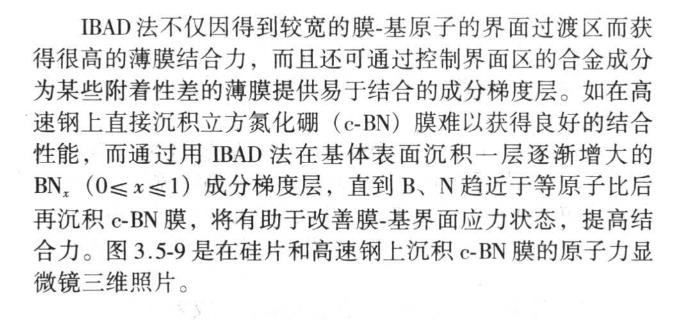


图 3.5-8　离子束辅助沉积的各种微观过程

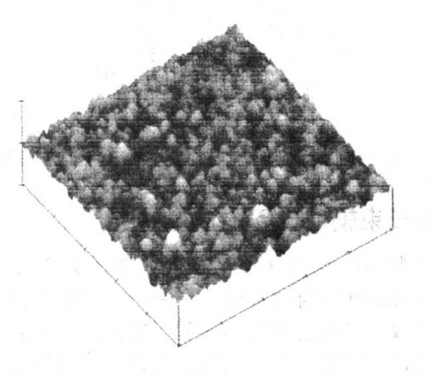
离子束辅助沉积过程中，带能离子（$10 \sim 10^5$ eV）和沉积原子（0.15eV 或 1 ~ 20 eV）同时到达基体表面时，离子与中性气体分子或沉积原子发生电荷交换而中和，这对绝缘基体和薄膜会产生电荷积累。沉积原子经离子轰击获得能量，提高了原子迁移率，导致不同的晶体生长和晶体结构。离子穿入生长材料的点阵中要与电子发生非弹性碰撞，与原子发生弹性碰撞，产生离子注入、反冲注入和溅射过程。某些能量较高的撞击原子又会产生二次碰撞，即产生级联碰撞。级联碰撞导致沿离子入射方向剧烈的原子运动，形成膜原子与基体原子的界面过渡区。级联碰撞还增加了膜原子的迁移能

力及化学激活能力，有利于调整两相的原子点阵排列，形成合金相。此外，高能离子束的轰击也会引起辐射损伤，产生点阵缺陷、间隙缺陷和缺陷聚集团。轰击过程中部分缺陷得到退火，部分缺陷保留下来，将影响薄膜的结构和性能。

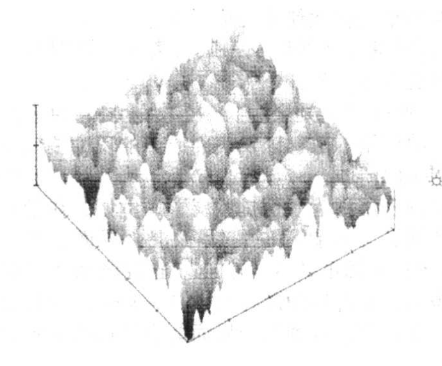
在 IBAD 过程中，离子的轰击使薄膜晶粒变细，晶化程度提高并呈现强烈织构倾向。TiB_2 膜在 Si（111）基体上呈现（002）织构，在 Si（100）基体上为（100）织构；TiN 膜主要形成（200）织构。当 N/Ti 比大于 1，则在膜中（111）取向增强。如果用低能离子轰击，也会出现（220）取向择优生长。



IBAD 法不仅因得到较宽的膜-基原子的界面过渡区而获得很高的薄膜结合力，而且还可通过控制界面区的合金成分为某些附着性差的薄膜提供易于结合的成分梯度层。如在高速钢上直接沉积立方氮化硼（c-BN）膜难以获得良好的结合性能，而通过用 IBAD 法在基体表面沉积一层逐渐增大的 BN_x（$0 \leqslant x \leqslant 1$）成分梯度层，直到 B、N 趋近于等原子比后再沉积 c-BN 膜，将有助于改善膜-基界面应力状态，提高结合力。图 3.5-9 是在硅片和高速钢上沉积 c-BN 膜的原子力显微镜三维照片。



(a) 基体为硅片



(b) 基体为高速钢

图 3.5-9　立方氮化硼薄膜的原子力显微镜照片

4.5　化学气相沉积的成膜特点

化学气相沉积（CVD）是一种化学气相生长法。它使气态物质经固相扩散、热分解、还原、氧化、水解等化学反应，把固态物质沉积在基体表面上。在 CVD 过程中，只有发生在气相-固相交界面的反应才能在基体上形成致密的固态薄膜，如果反应发生在气相，生成的固态产物只能以粉末形态出现。由于在 CVD 过程中，气态反应物之间的化学反应以及产物在基体上的析出过程是同时进行的，所以 CVD 的机理非常复杂。CVD 中的化学反应受到气相与固相表面的接触催化作用，产物的析出过程也是由气相到固相的结晶生长过程。在 CVD 反应中基体和气相间要保持一定的温度差和浓度差，由二者决定的过饱和度产生晶体生长的驱动力。

例如，由 $TiCl_4$，CH_4，H_2 的混合气通过化学反应在硬质合金表面析出 TiC 的过程如图 3.4-10 所示。反应方程为

$$TiCl_4(气) + CH_4(气) \xrightarrow[950 \sim 1\,050℃]{H_2} TiC(固) + 4HCl(气) \tag{3.5-5}$$

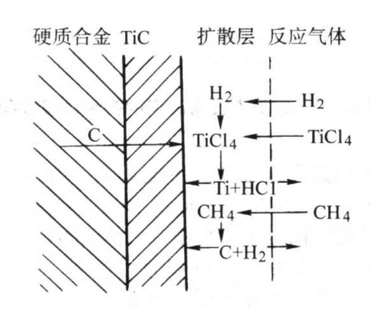


图 3.5-10　硬质合金表面沉积 TiC 的过程

从硬质合金基体中扩散出来的碳也参加了反应。硬质合金基体和反应气体交界面上存在一个薄的扩散层，$TiCl_4$，CH_4，H_2 等在扩散层中发生反应，形成 Ti-C 键并加入到已形成的晶格中。反应副产物 HCl 等气体从膜表面反扩散到气相并被排出。TiC 成核后，晶粒生长，如果基体表面成核率高，就得到柱状结构的多晶薄膜。

CVD 成膜大致有如下过程：

1）反应气体到达基体表面；

2）反应气体分子被基体表面吸附；

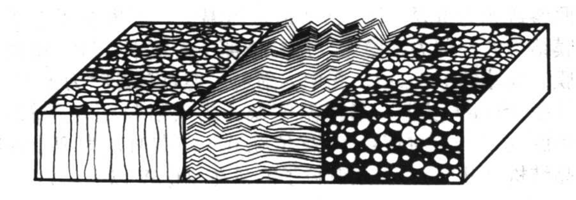
3）在基体表面进行化学反应、形核；

4）生成物（气体副产物）从基体表面脱离；

5）生成物在表面扩散。

在这些反应中速率最慢的反应决定了全反应过程速率。

CVD 薄膜的显微组织与其材料和生成条件密切相关。CVD 膜显微组织可分为图 3.5-11 所示的三种类型。图 3.5-11 中区域 a 是一种带圆丘顶的柱状晶。区域 b 仍然是柱状晶，但表面显现更加明显而规则的刻面特征。区域 c 则是由细小等轴晶所组成。一般说来 SiO_2、Al_2O_3、Si_3N_4 等陶瓷材料和介电材料倾向得到非晶态和微晶组织（图 3.5-11 类型 c）。而金属材料薄膜倾向于柱状晶组织（类型 b 和 c）。对于承载结构材料细晶结构是理想的组织，而对于如半导体那样的功能材料，单晶外延膜往往是所希望的组织。对于 CVD 膜同时出现两种，甚至三种混合组织都是可能的，特别是厚膜，要得到完全均匀的组织则是困难的。如用扫描电镜研究 CVD 的 TiC 薄膜得出，对于 6 μm 厚的薄膜，最初 2 μm 由 10 ~ 100 nm的细小的等轴晶组成，而膜层最上层部分的晶粒尺寸约要大一个数量级，这些大晶粒有明显的大角度晶界。



(a) 柱状晶区；(b) 显现刻面的柱状晶区；(c) 细等轴晶区

图 3.5-11　CVD 膜显微组织示意图



在等离子增强化学气相沉积（PECVD或PCVD）中，借助于气体辉光放电产生的低温等离子体来增强反应物质的化学活性，促进气体间的化学反应，以便在较低温度下能在基体上成膜。构成分子的原子间化学键所需能量约为几个电子伏，而异常辉光放电形成的低温等离子体中，电子的平均能量为1～10 eV，可有效地使气体分子激发、离解和电离。尽管气体处于低温，电子的作用也会促使其发生化学反应。等离子体中电子能量分布是很宽的，可认为近似符合麦克斯韦分布。电子能量的连续分布表明，化学反应未必是选择性的，可能同时存在几种化学反应。可见等离子体中的化学反应在本质上是复杂的。此外，阴极辉光区中，会发生剧烈的气体电离，荷能粒子的轰击和辐照作用，为沉积薄膜提供了清洁而高活性的表面，其能量也被生长中的薄膜所吸收。总之，PCVD的成膜有如下主要特点。

1）等离子体对基体和膜层表面的清洗作用提高了膜层的附着力。

2）低温成膜对基体影响小，并可避免高温成膜造成的晶粒粗大及膜层和基体间生成脆相等问题。

3）PCVD在较低压力下进行。等离子体环境中的粒子碰撞、电离等作用提高了膜厚及成分的均匀性，膜层组织致密，针孔少，内应力小，不易产生裂纹。

4）薄膜结构多是含有不同化学键的非平衡态膜，不少为非晶态。

5 薄膜的附着力

薄膜的附着力（即结合力）表示薄膜以多大的强度附着在基体上。Mittal把附着力分为基准附着力和实际附着力。基准附着力是两种物质完全接触时，在其界面处作用的结合力，起源于离子键、共价键、金属键和范德华力等。但这样定义的附着力与我们要研究的附着力关系甚远，也难以测量和计算。实际附着力用力和能量两个量测量：

1）力，即从基体上剥离单位面积薄膜所需的力；

2）能量，即从基体上剥离薄膜所需的能量

$$W = \int f(x)\mathrm{d}x \tag{3.5-6}$$

实际上因为不知道 $f(x)$ 的分布，难于把上面的两种量进行换算。因而常根据所采用的测量方法，取其中的一种表示附着力。

表3.5-2是在高速钢表面离子镀TiN时，不同厚度所显示的显微硬度和结合力。

表3.5-2 不同厚度的TiN镀层的显微硬度和结合力

镀层厚度/μm	2	2.3	2.6	3.3
显微硬度 $HV_{0.01}$	1 631	1 731	1 918	2 022
结合力/MPa	220.4	234.1	250.3	285.6

5.1 不同界面的附着

薄膜与基体结合界面的形态对薄膜的附着性能有着重要影响。

1）机械界面　基体表面粗糙，沉积原子有足够大的迁移率时，膜材原子会进入基体的小孔和缝隙中，形成机械镶嵌的界面。基体表面的粗糙度对薄膜的附着力有显著影响。

2）突变界面　当基体结构致密，表面光滑，且薄膜与基体间无扩散与化学反应，可形成清晰的突变界面。这种单分子层之间的简单附着，其牢固程度取决于材料的表面能与界面能。具有高表面能的同种或能互溶材料相互附着牢固，表面能低的异种或不互溶材料相互附着性差。受污染的表面，因表面能降低而附着不良。总体说来，相同材料附着好；能互相形成固溶体材料；具有不同键型的材料难以得到良好附着，如金属与塑料。

3）化合物界面　其特点是在薄膜与基体之间发生化学反应而形成成分固定的化合物，包括金属化合物，其他化合物和氧化物。

4）扩散界面　其特点是薄膜与基体之间的成分发生逐渐的变化。当薄膜与基体具有互溶性或部分互溶性时，若给界面层的原子1～10 eV能量，则可使原子通过界面进行互相扩散。这种扩散形成的界面层有利于薄膜与基体间形成牢固结合，可降低薄膜与基体材料因线胀系数不同而引起的热应力。通过在镀膜时给基体加热、电场吸引荷能粒子、镀后处理等措施能促使扩散的发生。

5）伪扩散界面　其特点是界面上出现成分上的坡度。当很大能量的粒子轰击基体时会形成这种界面，它不需要互溶和热动力学上的扩散活性能量。这种界面同样有利于薄膜与基体的牢固附着。

在分析与沉积方法有关的薄膜的附着性能时，表3.5-3中列出的数值可供参考。

表3.5-3 和原子相互作用有关的能量近似值

原子相互作用	能量/eV	原子相互作用	能量/eV
物理吸附的气体	0.1～0.5	热蒸发原子	平均0.2～0.3 最大1
化学吸附的气体	1～10		
表面上的化合物膜	1～10	用900 eV的 Hg^+ 离子溅射的Cu原子	平均10 最大100
固体中的结合能	2～5		

不同的沉积原子能量会改变界面的性质。例如沉积在不互溶的金属基体上的金属薄膜会出现突变界面，而在高能级下溅射的同一薄膜，则会出现伪扩散界面。

一般说来，易氧化元素的薄膜，附着力较大。如当Ti和Cr蒸发到含氧的基材，如玻璃或陶瓷上时，会形成附着力良好的薄膜，而惰性的金沉积在玻璃上则附着强度就很弱（只有0.1～1 MPa）。当薄膜与基体的结合为弱吸附时，可在其间沉积一层易氧化的中间层来提高其结合力。如在玻璃上镀金时，可先镀一层铬再镀金，以使之附着牢固。当在两个分开的沉积周期中沉积多层膜时，薄膜在工序间会受大气污染，这时往往要沉积一层和氧起作用的金属做中间层，以改善层间的结合性能。

5.2 影响薄膜附着力的因素

薄膜与基体的附着力，涉及到表面材料、表面状态、工艺方法和工艺参数，以及由此而决定的界面形成过程等诸多问题。下面简要介绍其中的几点。

1）材料的影响　镀膜材料与基体材料的适应性是获得良好附着力的前提条件。附着性与物质表面能和界面能有密切关系。设基体材料的表面自由能为 σ_j，膜层物质的表面自由能为 σ_m，两者间的界面自由能为 σ_{jm}，则膜层与基体的附着能量（即将薄膜从基体揭下所需要的功）w 为

$$w = \sigma_j + \sigma_m - \sigma_{jm} \tag{3.5-7}$$

在这里，自由能简单说来是局限在表面或界面的应变能。如果基体与膜层是同一种材料，那么在界面就不存在应变，则 $\sigma_{jm}=0$，$\sigma_j=\sigma_m$，这时 w 获得最大值为 $2\sigma_m$。可以设想，对于晶体相似的材料，由于 σ_{jm} 较小，两者之间可能获得较大的附着能。高熔点物质或高硬度物质多具有较大的表面自由能，若将其中两种晶体结构相近的物质形成膜-基的结合，将获得较大的附着能。

在膜层形成的初期，薄膜也显示出如同液体的性质，也可将讨论润湿性的方法用于膜层的形成，也可用膜材与基材的接触角 θ〔$\cos\theta=(\sigma_j-\sigma_{jm})/\sigma_m$〕来评价其间的润湿性，即



θ 小润湿性好，润湿性与附着性具有同等的意义。

膜-基材料晶体结构、热膨胀性能及润湿性能等匹配性均表现出两者气相沉积中的适应性。表 3.5-4 列出了部分基体材料与膜层材料的适应性。

表 3.5-4　部分基体材料与膜层材料的适应性

基体材料	膜层材料																				
	Al_2O_3	Cr	Mo	W	B_4C	SiC	TiC	CrC	WC	TiN	VC	TaN	Si_3N_4	BN	B	FeB/Fe_2B	NiB	WB	Si	Si化物	PTFE
陶瓷	○		○	○		○	×						○		×						
金刚石		○	○	○	×	○	○	○	○	○			△	×	×				○		×
烧结氧化铝	○	○	○	○		○	○			○			○		×						
烧结碳化物	○	○	○	○			△	○	○	△					×				○		
硅（石英）玻璃	×		○	○			×														○
硅	○																				
钽铌（TaNb）	×	○			○	○	×			×				×	○					○	
钼		○	○	○	○	○	×			×				×	○					○	
钨		○		○	○	○	×		○	○				×	○			○	○		
镍合金		○	○	○			×			○		×					△			○	
钴合金		×	○	○			×													○	
铜合金			○	○			×														×
合金工具钢		△	○	○			△			△			○			△				○	○
钢		○					×			○										○	○
不锈钢		○				×	×			○				×	×					○	

注：○——已开发；△——已在工业应用；×——有过部分研究。

2）温度的影响　在很多情况下，对被沉积表面加热（含沉积过程中或沉积完成之后）能促进膜材与基材原子的相互扩散，会使附着力和附着能增加。如将基体加热到200℃进行真空蒸镀时铝-铁系统的附着性能可提高约 5 倍。图 3.5-12 表示的是在铁板上蒸镀 100 nm 厚的铝膜时基体温度对附着力的影响。对金-玻璃系统，加热能使附着力提高几倍，使附着能从 $(2\sim3)\times10^{-5}\ J/cm^2$ 增加到 $(2\sim4)\times10^{-4}\ J/cm^2$。

3）轰击的效果　离子轰击能去除基体表面的污染层，使基体表面活化并造成原子量级的凹凸不平，从而使附着力增加。铜-玻璃、铝-玻璃、铝-铁等系统利用离子轰击可使附着性能最大提高 10 倍，图 3.5-13 为轰击时间与铝膜附着力的关系。在离子镀中，入射离子的能量取决于其加速电压，因而增加基体上的偏压同样可提高薄膜的附着力。

4）基体清洁度的影响　在同样薄膜-基体组合条件下，影响附着力的许多因素中，基体的清洁度可能是主要因素。在潮湿或有油污的情况下，基体表面会吸附着水或油的分子层，如清除不掉，被蒸发的金属蒸气分子就只能附着在水或油的分子层上，这就大大减弱了薄膜的附着强度。为获得应有的附着力，必须按规定的办法彻底清除基体上的污物，这里包括基体安放在真空室前的清洁及安装在真空室后的加热轰击等处理。

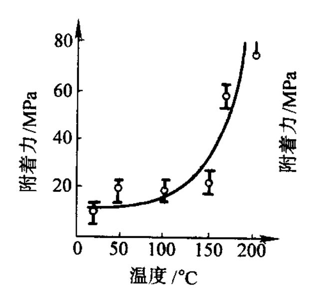


图 3.5-12　基体温度对附着力的影响

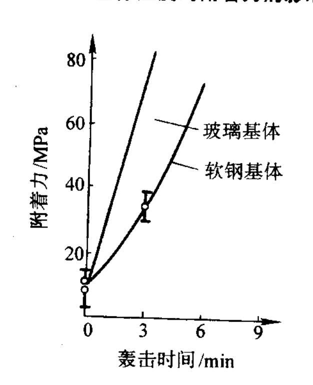


图 3.5-13　附着力与轰击时间的关系

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）

第6章 粘接层的形成与结合

粘接是借助于胶粘剂在固体表面产生的粘接力，将同种或不同材料连接在一起的过程。粘接主要有结构粘接和非结构粘接两种。结构粘接用于连接结构单元，其所用的胶粘剂及其粘接点必须能承受结构应力；非结构粘接主要指表面粘涂、密封和功能性粘接等，它所用的胶粘剂及其粘接点除了满足必须的粘接强度外，根据应用场合的不同，还要保证其应有的功能要求。如在表面工程技术中用得最多的耐磨表面粘涂涂层要有高的针对不同摩擦学机制的耐磨性，固体润滑粘涂涂层要有高的在不同使用环境下的润滑性，耐蚀表面粘涂涂层要有高的抗不同腐蚀介质的耐蚀性，而修补表面划伤、凹坑、制造缺陷以及获得导电、绝缘等性能的粘涂层又各有其相应的特殊要求。

粘接过程是一个复杂的物理-化学过程。粘接效果不仅取决于胶粘剂和被粘物表面的结构与状态，而且与粘接过程的工艺条件密切相关。研究粘接机理的目的在于揭示粘接现象的本质，探索粘接过程的规律，进而指导胶粘剂及粘接技术的开发和深入研究。

1 粘接的基本条件

1.1 胶黏剂对被粘接表面的润湿性

(1) 胶黏剂必须是容易流动的液态物质

在粘接过程中，胶黏剂首先必须是容易流动的液相状态物质。液态能使胶黏剂自动流向凹坑等低洼处并填满缝隙和孔洞，在被粘接表面形成均匀的胶黏剂薄层，为分子接触提供机会。黏度是对流动阻抗的一种度量，流动是高分子链段在熔体空穴之间协同运动的结果，并受链缠结、分子间力、增强材料的存在和交联等因素所制约。从物理化学的观点看，胶黏剂的黏度越低，越有利于界面区分子接触程度的提高。为此，可采用低分子量聚合物作基料，用熔剂或水搅制成溶液或乳液，还可采用稀释剂调制其黏度。根据特殊要求也可加入触变剂，在压力的作用下提高胶黏剂的流动性。但实际工艺上又往往要求胶黏剂有一定的黏度和初始粘接力，故许多胶黏剂都是具有一定黏度范围的液相物质。可把压敏胶看成是一种高黏度的流体或一种在压力下容易流动、变形的半固体物质。

(2) 胶黏剂对被粘接表面的润湿

1) 表面张力与黏附功　胶黏剂与被粘物之间形成润湿状态，是粘接接头具有良好粘接性能的先决条件。为便于研究，通常把胶黏剂当作一种液体，把被粘物当作一种固体，即用液体-固体体系当作胶黏剂-被黏物体系的研究模型。

处于表面区的液体分子，有一个方向（表面以外），没有受到同种分子的吸引作用，它们受力情况与非表面区的处于各向分子力作用平衡状态的分子不同。表面区分子由于受力不平衡，产生了一种向内收缩的力，这就是表面张力 σ_L，单位是 N/m。液体的表面张力通常在液体-蒸汽的环境中测定，测得的数值是液体-气体界面的界面张力 σ_{LG}，σ_{LG} 值非常接近于 σ_L 值。

从热力学角度提出的单位面积表面区的自由能数值与表面张力相等，但单位是 J/m^2。缩小表面积能导致自由能的下降，故是一个自动进行的过程。

液体与固体表面接触时，处于界面区的两种分子在朝向各相内部方向受到同种分子的吸引作用。在朝向界面方向，受到来自界面分子力的吸引作用。此二种吸引力的合力称为界面张力 σ_{SL}。

将一液滴滴在固体表面上，形成图 3.3-8 的形状。设在固-液-气三相界面上，固-气的界面张力为 σ_{SG}，固-液的界面张力为 σ_{SL}，气-液的界面张力为 σ_{LG}。在三相交界处自固-液界面经过液体内部到气-液界面的夹角叫接触角，以 θ 表示。则三相界面张力 σ_{SG}、σ_{SL}、σ_{LG} 一般服从下面的 Young 方程

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG}\cos\theta \tag{3.6-1}$$

Young 方程是研究液-固润湿作用的基础。一般地，接触角的大小是判定润湿性好坏的判据。

设有 α-β 两相，其相界面张力为 $\sigma_{\alpha\beta}$，在外力的作用下分离为独立的 α 和 β 相，表面张力分别为 σ_α 和 σ_β。在这一过程中外界所做的功 W_a 为

$$W_a = \sigma_\alpha + \sigma_\beta - \sigma_{\alpha\beta} \tag{3.6-2}$$

W_a 是将结合在一起的两相分成独立的两相外界所做的功，称为黏附功。

固体对液体的润湿作用一般可用黏附功大小来表征。在液体-固体接触体系中，分离单位面积界面两相吸引作用所需的功即为黏附功 W_{SL}。由此可知，液体与固体分子相互吸引力越大，黏附功也越大，则润湿性能越好。对固-液界面

$$W_{SL} = \sigma_S + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} \tag{3.6-3}$$

式中，σ_S 是固体处在真空中的表面张力，它与 σ_{SG} 的关系一般有

$$\sigma_S - \sigma_{SG} = \pi \tag{3.6-4}$$

π 称为扩展压（平衡膜压）。因为在气-液-固三相体系中，气-液-固均达到平衡，即固、液表面都吸附了气体，因此（3.6-3）式可写成

$$W_{SL} = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} \tag{3.6-5}$$

与 Young 方程结合可得

$$W_{SL} = \sigma_{LG}(1 + \cos\theta) \tag{3.6-6}$$

上式将液-固之间的黏附功与接触角联系起来。如果式中 $\theta = 0°$，则 $W_{SL} = W_c = 2\sigma_{LG}$，即黏附功等于液体的内聚功 W_c，固-液分子间的吸引力等于液体分子与液体分子的吸引力，因此固体被液体完全润湿；而当 $\theta = 180°$ 时，$W_{SL} = 0$，也就是固-液之间没有吸引力，分离固-液界面不需作功。此时固体完全不为液体润湿。实际上，固-液之间多少总存在吸引力，接触角 θ 在 0°～180°之间。接触角越小，黏附功越大，润湿性越好。

2) 润湿过程的三种类型　润湿过程有三种类型

① 黏附润湿过程。这是液体直接接触固体，变气-液表面和气-固表面为液-固界面的过程。设液体黏附在固体上的面积为 a，在等温等压条件下，由热力学可得过程的表面自由焓降低为

$$-\Delta G_a = a(\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG}) \tag{3.6-7}$$

或

$$-\Delta G_a / a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG} = W_a \tag{3.6-8}$$

上式表明黏附润湿过程的“推动力”为（$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG}$），它等于系统在黏附过程中形成单位液-固界面时自由能的降低值，此值又称黏附功 W_a。

② 浸湿过程。既将固体浸入液体，使原来的气-固表面由液-固界面所代替。若固体面积为 a，则浸湿过程中系统自由焓降低为

$$-\Delta G_a / a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} = -W_i \tag{3.6-9}$$

W_i 称为浸湿功，其大小可以反映液体在固体表面取代气

体的能力。令 $A=-W_i$，A 称为黏附张力。只有 $A>0$ 的过程才能发生浸湿。$A<0$ 为不能浸湿，这是因为液体分子与固体表面上分子的黏附力小于液体分子自身的内聚力之故。

③ 铺展润湿过程。这是液体与固体表面接触后，在固体表面排除空气而自行铺展的过程，即以液-固界面取代气-固表面同时液体表面也随之扩展的过程。若液体自发铺展的覆盖面积为 a，则相应的自由焓降低为

$$-\Delta G_a/a=\sigma_{SG}-\sigma_{SL}-\sigma_{LG}=S_{L/S}=W_a-W_c \quad (3.6\text{-}10)$$

式中，$(\sigma_{SG}-\sigma_{SL}-\sigma_{LG})$ 为铺展过程的推动力，定义为铺展系数 $S_{L/S}$，在恒温恒压下，$S_{L/S}\geqslant 0$ 液体可自由铺展。换言之，当固-液的黏附功大于液体的内聚功，即 $W_a\geqslant W_c$ 时，液体可以自行铺展在固体表面上。

显然，对于同一系统，三种润湿可依次表示为 $W_a>A>S_{L/S}$。换言之，若 $S_{L/S}\geqslant 0$，必然 $W_a>A>0$，即凡能铺展的必定能黏附润湿与浸湿，反之则未必。可见铺展是润湿程度最高的一种润湿。液体表面张力对三种润湿贡献是不同的，增大 σ_{LG} 对黏附润湿有利，对于浸湿不起作用，而对于铺展润湿是不利的。由于 σ_{SG} 与 σ_{SL} 测定的困难，使上述三种润湿的公式应用不便。借助 Young 方程，可将三种润湿的发生条件以能量判据和接触角判据的对应关系列出：

类　型	能量判据式	接触角判据
黏附润湿	$W_a=\sigma_{LG}(1+\cos\theta)\geqslant 0$	$\theta\leqslant 180°$
浸　湿	$A=-W_i=\sigma_{LG}\cos\theta\geqslant 0$	$\theta\leqslant 90°$
铺展润湿	$S_{L/S}=\sigma_{LG}(\cos\theta-1)\geqslant 0$	$\theta=0°$或不存在

可见，只要已知液体的表面张力及接触角即可用以上能量判据式算得 W_a、A 和 $S_{L/S}$。在以接触角表示润湿性时，习惯上规定 $\theta=90°$为润湿与否的标准。$\theta>90°$为不润湿，$\theta<90°$为润湿，$\theta=0°$时为铺展。对一定液体，$\theta>90°$的固体叫憎液固体，$\theta<90°$的固体叫亲液固体。对三种润湿，降低 σ_{SG} 与增加 σ_{SL} 均对润湿不利，反之则有利。

3）固体表面的润湿性质　固体的表面张力 σ_{SG} 越大，越易被一些液体所润湿。一般液体的表面张力除汞外都在 100 mN/m以下，以此为界可把固体表面分为高能表面和低能表面。前者如常见的金属、硫化物、无机盐等，它们有较高的表面自由焓，大约在几百至一万多焦耳每平方米；后者包括一般的有机固体及高聚物，它们的表面自由焓与液体大致相当，约在 100～25 mJ/m^2 左右，它们的润湿性能与液固两相的表面组成与性质密切相关。

Zisman 等发现同系列液体的 $\cos\theta$ 通常是 σ_{LG} 的单调函数，并提出如下经验公式

$$\cos\theta=b-c\,\sigma_{LG} \quad (3.6\text{-}11)$$

表明，同系列液体对同一固体的接触角随液体表面张力降低而变小。如以 $\cos\theta$ 对 σ_{LG} 作图可得一直线，将直线延长至 $\cos\theta=1$ 处的 σ_{LG} 值称为临界表面张力 σ_C。σ_C 是固体的一个特征量，其物理意义是，在该系列液体中，凡表面张力大于 σ_C 的都不能在固体表面上铺展，只有 $\sigma_{LG}<\sigma_C$ 的液体才能铺展。若用不同系列液体，$\cos\theta$ 对 σ_{LG} 的图通常也是一直线或窄带，其下线为 σ_C。显然，σ_C 越小能在此固体上铺展的液体就越少，该固体的润湿性就越差。

高能表面原则上能被一般液体润湿或铺展。水、油液体在干净的金属、玻璃表面上就是如此。但若这些表面被污染，就会呈现很差的润湿性。有些有机液体，尽管表面张力不高，也不能在金属表面上铺展。其原因是这些液体在高能表面上发生吸附，形成烃基朝向空气的吸附膜，使其 σ_C 比液体的表面张力还低，以致不能在自身的吸附膜上铺展，这一现象常称之为自憎现象。固体表面形成了液体的吸附膜时，其 σ_{SC} 比在真空中相差一个表面压 π，将式（3.6-4）代入式（3.6-1）可知，固体表面吸附膜产生的表面压力使接触角变大，润湿性变差。

1.2　粘接力的形成

粘接和粘涂通常是利用固化的胶黏剂实现对被粘接表面的黏附。胶黏剂的黏附是通过界面的相互作用而产生的。这种界面的相互作用即可以是分子间的范德华力，如取向力、诱导力和色散力等，也可以是化学键合作用，如离子键、金属键和共价键等，还可以是界面上微观的机械作用。

（1）主价键力（化学键力）

当胶黏剂与被粘接表面的原子接近到约 0.3 nm 以内时可形成结合力强的主价键力。

离子键力是离子化合物中正负离子间的静电作用力，它与正负离子所带电量的乘积成正比，与正负离子间的距离的平方成反比。当含有一定活性基团的胶黏剂粘接金属时，活性基团与粘接界面上的金属氧化物（如含羧基的胶黏剂与金属氧化膜 Me^+O^-）作用可能形成离子键（或配位键）。

共价键是通过两原子的有关电子云重叠形成的。而原子间的相互作用力是由两原子核对重叠电子云的吸引产生的。共价键是一种比较牢固的化学键，但当共价键被拉断时，原子间的作用力立即变为零。绝大多数有机分子中的原子间是共价键连接的。胶粘剂中的异氰酸酯基与金属表面上的单层氢氧化物反应，玻璃表面上的羟基与胶黏剂中的环氧基、羟基和异氰酸酯反应等能生成共价键。胶黏剂与被粘接表面能够满足形成共价键量子化学条件的情况并不多，大多数主要靠其分子间力的作用。另外，由于界面不平衡的应力集中在某些点上，致使一些共价键先被拉断，从而引起粘接强度大大降低。

关于粘接界面化学键的形成问题，是近来的一个研究热点。一些人对粘接界面存在化学键提出了自己的证据，如有人提出环氧胶与钢基体粘接时，界面处胶黏剂中的 N 原子和 O 原子与钢基体中的 Fe 原子有配位键生成。

（2）次价键力（分子间力）

当胶黏剂与被粘接物均由含极性基团的极性分子组成时，两相界面的黏附力包括分子偶极矩引起的取向力。任一化合物分子的偶极矩是其组成中所有键的偶极矩矢量和。分子偶极矩值是分子间作用力的一个重要参数。极性分子取向力相互作用的势能与分子偶极矩的平方成正比，与分子间距离的 6 次方成反比，也与绝对温度成反比（分子热运动会扰乱分子的取向）。该势能除了取向作用的贡献外，还有诱导作用的贡献。通常，分子相互作用的取向力越大，黏附强度也越高。

极性分子与非极性分子相遇，其相互作用的势能没有取向作用的贡献，但可以存在诱导作用的势能。在极性分子场的作用下，非极性分子产生诱导偶极矩，它与此极性分子在非极性分子处产生的场强成正比。

非极性分子之间以弱的色散力相互吸引，这种色散力是瞬时偶极之间相互作用的结果。所谓瞬时偶极是指分子内正负电荷中心的瞬时不重合状态。分子色散力相互作用的势能是随分子的电离能和极化率的增大而增加，随分子间距离的增大而急剧减少。低分子物质的色散力较弱，高分子物质的色散力相当可观。

总之，两个极性分子之间同时存在色散力、取向力和诱导力，只有在较大偶极矩的情况下取向力在其中才起主要作用；极性分子与非极性分子之间存在诱导力和色散力；而两个非极性分子之间只有色散力。虽然大多数胶黏剂与被粘接物的粘接主要依靠分子间力的作用，但有时氢键等也参与其作用。

氢键是某些氢化物分子间的一种特殊的作用力。当氢原子与某些处于周期表右侧的非金属元素，如 F、O、N 等原子构成分子时，构成共价键的电子就会偏离氢而更接近于另外的原子，使分子具有强极性，H 带正电，而另外的原子带负电。以图 3.6-1 中的 HF 和 H_2O 为例，一个分子中的氢与另一分子 F 或 O 原子形成以虚线表示的氢键。氢键是弱键中的强者，但要比共价键小一个数量级。由于满足氢键生成条件的含有 F-H 键、O-H 键、N-H 键等原子团的有机高分子或分子链之间都可形成氢键，因而形成氢键的物质相当广泛。氢键对胶黏剂粘接力的形成、大小都有重要意义。

(3) 机械结合力

被粘接和粘涂的表面是固体表面，固体表面在微观上都是粗糙、凹凸不平、沟痕遍布的，有些表面还是多孔的。胶黏剂利用它的流动性和毛细作用渗入被粘接表面的微孔、凹坑和缝隙，固化后在界面产生咬合力，这种机械镶嵌（锚合）作用形成的机械结合力，对于多孔材料、织物、皮革、纸等的粘接强度具有显著贡献。

(4) 界面静电引力

当高分子胶黏剂与金属表面密切接触时，由于金属对电子的亲和力低，容易失去电子，而非金属对电子的亲和力高容易得到电子，故电子可从金属移向非金属，使界面两侧出现接触电势，形成双电层，产生静电引力。静电作用仅存在于能够形成双电层的粘接体系。

(a)　(b)

图 3.6-1　分子间的氢键

(a) 氢氟酸 HF；(b) 水 H_2O

(5) 扩散结合力

当聚合物之间进行粘接（如塑料、橡胶采用高分子胶黏剂粘接）时，由于胶黏剂分子链本身或其链段通过热运动引起相互扩散，使界面处的分子互渗成一个过渡层，固化后达到牢固结合。

上述形成粘接力的各作用力中范德华力是普遍存在的，其他作用力仅在满足某些条件下存在。有关粘接力形成方面的很多问题尚在研究中。应该看到，实际测定的粘接强度仅为理论粘接力的一小部分。润湿程度的不足、内应力的存在、表面的污染等因素将使理论粘接力大打折扣。

2　粘接现象的各种理论解释

多年来国内外研究者对粘接的原理发表了大量论著，提出了机械论、吸附论、化学键理论、分子理论、电磁理论等。由于粘接现象涉及表面物理、表面化学、高分子化学、无机化学、机械学和电学等多学科的复杂现象，用上述任何一种理论均难以圆满解释，只能说明部分现象和问题。本节只对其中的几种胶粘理论作简单介绍。

2.1　吸附理论

吸附理论是由 De Bruyne，Mclaren 等人在 20 世纪 40 年代末首先提出的。此理论认为：粘接力的主要来源是粘接体系的分子作用力；胶黏剂-被粘物表面的粘接力与吸附力具有某种相同的性质。

按照吸附理论解释，胶黏剂分子与被粘物表面分子的相互作用过程有两个阶段。第一阶段是液体胶黏剂分子借助于热布朗运动向被粘物表面扩散，使二者所有的极性基团或链节相互靠近。在此过程中，升温、施加接触压力、降低胶黏剂黏度等因素都有利于热布朗运动的加强。第二阶段是吸附力产生。当胶黏剂与被粘物两种分子间的距离达到 1～0.5 nm时，两种分子便产生相互吸引作用，并使分子间的距离进一步缩短到能够处于最大稳定状态的距离。

黏附与吸附的共同本质，还可以通过二者存在共同的规律性给予说明。一个固体吸附剂对气体或液体吸附质作用的等温吸附公式为

$$x \propto KC^n \qquad (3.6\text{-}12)$$

式中，x 为吸附强度，即单位表面积或质量的吸附剂所吸附的吸附质的质量；C 为吸附质的含量；K、n 为与吸附体系有关的特性常数。

Mclaren 在研究醋酸乙烯-氯乙烯-顺丁烯二酸共聚物胶黏剂粘接纤维素时，发现粘接力与胶黏剂中能够与纤维素分子形成氢键的羧基基团的含量之间有类似于等温吸附公式的关系：

$$F = A + B\,[C]^m \qquad (3.6\text{-}13)$$

式中，F 为胶接强度；C 为羧基含量；A、B、m 为常数，其中 $m \approx 0.5 \sim 0.7$。

De Bruyne 在研究酞酸酐固化环氧树脂黏合铝的过程中也得到类似的结果，粘接强度与环氧树脂中羟基含量的 2/3 次方成正比。

以上的研究表明，粘接与吸附之间存在着某种共同的规律性，说明二者作用本质是共同的。

吸附理论正确地把粘接现象与分子力的作用联系起来，但早期的吸附理论过于强调了粘接力与胶黏剂极性之间的关系，无法解释非极性聚合物能够牢固黏合的问题。

近年来，很多学者指出，在充分润湿的情况下，聚合物的色散力作用已能产生足够高的粘接力。粘接体系分子接触区的稠密程度是决定粘接力大小的最主要因素。实际上没有必要孤立地研究胶接强度与极性的关系。胶黏剂的极性太高，有时候会严重妨碍润湿过程的进行而降低粘接力。

我国学者王孟钟曾经研究了聚合物粘接力与聚合物表面 σ_S，固体表面能中色散力作用成分 σ_{Sd} 和偶极力作用成分 σ_{SP} 之间的关系，观察到粘接力随着聚合物的 σ_S 值增大而上升。但与 σ_{Sd} 或 σ_{SP} 值的单独作用无函数关系，说明聚合物的粘接力取决于其全部分子力的总和（即表面能总值 σ_S），而与分子力中的色散力或偶极力的单独作用无直接关系。

分子间作用力是提供粘接力的普遍存在的因素，但不是惟一因素。在某些特殊情况下其他因素也会起主导作用。

2.2　扩散理论

扩散理论认为，仅限于界面上分子的相互接触难于获得高黏附强度，还必须使黏附两相的聚合物分子链间发生向界面层的相互扩散作用。也就是说，先由胶黏剂润湿于被粘物表面而产生两相界面间的相互接触，继而通过两相分子的布朗运动或链段的摆动产生扩散现象。这种扩散作用是穿越胶黏剂-被粘物的界面交织地进行的。扩散结果黏附界面形成交织网络，导致界面的消失和过渡区的产生，并通过扩散的分子或链段的缠绕及其内聚力使两相连接起来，形成牢固粘接接头或覆层。

(1) 扩散作用与聚合物的相溶性

两个相互接触聚合物间的相互扩散是一种溶解现象，因此这种扩散作用即涉及多组分胶黏剂与被粘聚合物的相溶性，也受到胶黏剂中多组分配制和固化过程中相溶性的影响。从工艺角度来讲，相溶性是指两种聚合物之间容易相互

分散而得到性能稳定的混合物的能力；从热力学角度来讲，相溶性是指任何比例混合后形成均相体系的能力。聚合物的溶解性质受其化学组成、结构形态、链的长短（即聚合度大小）、链的柔性和结晶性等因素的影响。这大致可归纳为：

1）化学组成相近，则易于相互亲合溶解；

2）线型或支化结构形态的聚合物可以溶解，体型的高聚物只能溶胀，不能溶解；

3）柔性链聚合物的分子便于运动和扩散，容易溶解。如具有柔性链的聚乙烯醇能溶于水，而刚性链的纤维素分子不溶于水。

4）结晶的聚合物比非结晶聚合物难溶解；

5）聚合物分子链越长，分子量越大，分子间内聚力越大，溶解性越差。

（2）溶解度参数 δ 的影响

聚合物的相溶性可从热力学观点和溶解度参数 δ 等物理量作定量或半定量地讨论。溶解度参数是确定聚合物与溶剂的溶解性和聚合物与聚合物之间的相溶性的重要参数。

聚合物粘附界面的扩散作用和聚合物的溶解过程相类似，都可视为一个“混合”过程。两种物质能够自动互溶的热力学条件是它们的混合自由能 ΔG 小于零，即

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (3.6\text{-}14)$$

式中，ΔH 为混合热；ΔS 为混合熵变；T 为热力学温度。

如果满足 $\Delta G<0$，就必须使 $\Delta H < T\Delta S$。

ΔH 与两混合物质的溶解度参数 δ 值的关系为

$$\Delta H = V_m V_1 V_2 \ (\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad (3.6\text{-}15)$$

式中，V_m 为混合体系的总体积；V_1、V_2 为两物质的体积百分数；δ_1、δ_2 为两物质的溶解度参数。

上式适用于非极性或弱极性分子在混合时不放热或吸热的体系。如两聚合物的 δ 值相等，即 $\delta_1-\delta_2=0$ 时，ΔH 等于零，那么，它们的混合（互扩散）过程将是自动进行的。不同溶解度参数的胶黏剂对聚酯膜的黏附强度的影响就是扩散理论的一个例证。如图 3.6-2 所示，只有与被粘附材料聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的溶解度参数 10.3×10^3 $(J/m^3)^{1/2}$ 相近的胶黏剂才能产生较高的黏附强度。对于聚合物，通常是 $|\delta_1-\delta_2|\leqslant 2$ 时方可相溶，但对小分子来说，此值稍大些也无妨。

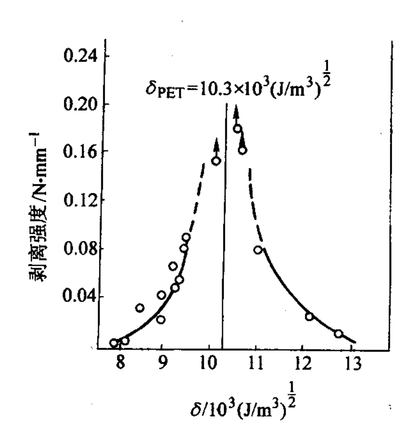


图 3.6-2 不同溶解度参数的胶黏剂对聚酯膜的黏附强度的影响

（3）扩散系数的影响

任何扩散过程的动力学公式可表示为

$$dm/dt = -D dc/dx \qquad (3.6\text{-}16)$$

式中，m 为单位接触面积扩散物质的数量；D 为扩散系数；t 为时间；dc/dx 为浓度梯度。

上述公式的含义，即单位时间体系扩散物质的数量与体系的扩散系数成正比。

扩散系数 D 取决于多方面因素。例如，扩散物质分子量对 D 的影响为

$$D = kM^{-a} \qquad (3.6\text{-}17)$$

式中，M 为相对分子质量；a 为体系的特征常数；k 为常数。

在粘接体系中，降低胶黏剂的分子量有助于增加其分子的扩散能力，但分子量过低会使胶黏剂的内聚强度明显下降，故必须选择适宜分子量的胶黏剂。

聚合物的扩散作用不仅受其分子量的影响，而且受其分子结构形态的影响。各种聚合物分子链排列堆集的紧密程度不同，其扩散行为有显著不同。大分子内有空穴或分子间有孔洞结构者，扩散作用就比较强。天然橡胶有良好的自黏性，而乙丙橡胶自黏性差，就是由于前者具有空穴及孔洞结构而后者没有的缘故。

聚合物间的扩散作用还受到两聚合物的接触时间、粘接温度等作用因素的影响。两聚合物相互粘接时，粘接温度越高，时间越长，其扩散作用也越强，由扩散作用导致的粘接力就越高。

扩散理论在解释聚合物的自粘作用方面已得到公认。但对不同聚合物之间的粘接，是否存在穿越界面的扩散过程，目前尚有争议。

2.3 静电理论

当胶黏剂-被粘物体系是一种电子的接受体-供给体的组合形式时，由于电子从供给体相（如金属）转移到接受体相（如聚合物），在界面区两侧形成了双电层。双电层电荷的性质相反，从而产生了静电引力。

从被粘物表面剥离胶黏剂时，像分开电容器的两个极板一样，能产生电位差。电位差的数值随极板间隙的增大而升高，到了一定程度便开始放电。若被粘表面是平面，粘接接头（或覆层）的黏附功可看作与两极板所贮存的的能量相等。极板分离功的计算公式如下

$$W = 2\pi\sigma^2 h/\varepsilon \qquad (3.6\text{-}18)$$

式中，W 为分离功；ε 为介电常数；σ 为表面电荷密度；h 为两极板间拉开的距离。

当剥离速度较慢时，大部分电荷从极片中漏逸，故在 h 值很小时，原有的电荷就很快消失，剥离过程仅消耗少量的功。但快速剥离时，由于缺乏足够的时间放电，因而在发生放电前，能保持较高的电荷密度而使接头的剥离强度增大。

在干燥环境中，从金属表面快速剥离胶层时，可用仪器或肉眼观察到放电的光、声现象，证实了静电作用的存在。但静电作用仅存在于能够形成双电层的粘接体系，因此不具有普遍性。此外，有些学者指出：双电层中的电荷密度必须达到 10^{21} 电子/cm^2 时，静电吸引力才能对粘接强度产生明显的影响。而双电层栖移电荷产生电荷密度的最大值只有 10^{19} 电子/cm^2。因此，静电力虽然确实存在于某些特殊的粘接体系，但决不是起主导作用的因素。

3 粘涂层的成膜机理

表面粘涂层一般由粘料、固化剂和具有一定特性的填料和辅助材料组成。以有机高分子粘料为基的胶黏剂制备的粘涂层与有机高分子涂料制备的涂膜，其成膜机理没有本质上的区别。高分子涂层（涂膜）的形成过程是粘性流体通过化学方法（聚合反应）和物理方法（溶剂挥发、熔融体冷却）转变成黏弹性固体的过程。液态的胶黏剂涂布并润湿于被粘物表面之后几乎没有任何剪切强度，必须通过适当方法将其固化，才能承受各种负荷。依照固化成膜时是否发生化学反

应，有交联型、非交联型和混合型之分。非交联型仅通过物理干燥成膜，溶胶、凝胶过程是可逆的。交联型依靠成膜时的化学反应结合成高相对分子质量的膜层。其最有代表性的交联硬化机构有游离基参与的硬化、缩合反应硬化及由附加反应引起的硬化。

高分子粘涂层的成膜主要依靠粘料和固化剂发生化学反应，形成网状体型结构产物，将胶黏剂的各组分包络在“网状体”中，形成固化物涂层。如环氧树脂的固化、交联的基本原理是环氧树脂上的环氧基与固化剂上的活泼氢进行反应。因此原则上有活泼氢的化合物都可以作为环氧树脂的固化剂。其中最有实用价值的固化体系有胺固化体系，酸、酸酐固化体系和合成树脂固化体系。当用脂肪族氨作为环氧树脂的固化剂时，通常可在室温固化。如伯胺和仲胺靠活泼氢起固化、交联作用。伯胺和环氧树脂反应生成仲胺，该仲胺再起固化剂作用生成叔胺，叔胺起催化剂作用，生成聚合物，可用下式表示：

R-NH₂（伯胺）+ H₂C—(O)—CH—CH₂O~~~ → R—NH—CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~（仲胺）

R—NH—CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~ + H₂C—(O)—CH—CH₂O~~~

→ R—N—(CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~)₂（叔胺）

RN—(CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~)₂ + H₂C—(O)—CH—CH₂O~~~ →

R—N⊕(CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~)₂—CH₂—CH(O⊖)—CH₂O~~~ + H₂C—(O)—CH—CH₂O~~~

R—N⊕(CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~)₂—CH₂—CH(CH₂O~~~)—O—CH₂—CH(O⊖)—CH₂O~~~ →

R—N—(CH₂—CH(CH₂O~~~)—O)ₙ—CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~

脂肪胺作为环氧树脂的固化剂有毒性，聚酰胺由于相对分子质量高、不挥发而降低了其毒性。聚酰胺末端是伯胺、仲胺，其官能团的间隔较远，树脂固化后的弹性和剥离强度显著提高。

有机酸、酸酐已广泛用作环氧树脂的固化剂。例如邻苯二甲酸酐，在加热条件下首先和环氧树脂中的羟基反应，生成单酯：邻苯二甲酸单酯。单酯中的羟基可与环氧基或羟基继续反应生成二酯：

C₆H₄(CO—O—CH~)(COOH) + H₂C—(O)—CH—CH₂O~~~

C₆H₄(CO)₂O + HO—CH~ → C₆H₄(CO—O—CH~)(COOH)

→ C₆H₄(CO—O—CH~)(CO—O—CH₂—CH(OH)—CH₂O~~~)

邻苯二甲酸单酯

固化过程中伴随交联的发展，涂层玻璃化温度、硬度和弹性模量升高。交联反应的程度对涂层的耐溶剂性、耐药品性及耐候性等有显著影响。

高分子涂层的非交联型成膜主要依靠溶剂从涂液中蒸发。关于纯溶剂的蒸发存在两种观点：一种是根据液态及其蒸发气体平衡时的气体分子运动论导出的，溶剂的蒸发量由下式表示：

$$W = \varepsilon PS\sqrt{M/(2\pi RT)} \qquad (3.6\text{-}19)$$

式中，W 为蒸发面积为 S 时溶剂的蒸发量；ε 为修正系数；M 为溶剂的摩尔；P 为饱和蒸气压；R 为气体常数；T 为蒸发温度。

另一种认为溶剂的蒸发受蒸气的扩散支配，溶剂分子从液体内部穿过表面层进入蒸气层而后扩散到流动空气层，其蒸发量为

$$W = \frac{K}{RTP_x}DM = K'(DM) \qquad (3.6\text{-}20)$$

式中，P_x 为外压；D 为扩散系数；K、K' 为由试验条件决定的常数。

试验证明，上述两式都是成立的。

一般说来，溶剂从涂液中蒸发可分为两个阶段：第一个阶段是蒸发初期从表面层向空间扩散；第二个阶段是随着涂液浓度的增高，溶剂在涂层内部的扩散，这时溶液挥发速率主要受涂层内部扩散速率控制。如不进行加热，溶剂蒸发的第二阶段进行是缓慢的，很难把全部溶剂蒸发掉。溶剂的选择对涂层质量有着很大的影响。

4 粘接强度的影响因素与控制

粘接强度的影响因素十分复杂，前面在讨论粘接机理中已有较多涉及，本节将对影响粘接强度的物理作用、化学作用、工艺条件、被粘物表面性质等因素作进一步介绍，并提出一些相应改善措施。

4.1 胶黏剂的组成及性质

胶黏剂的成分，尤其是黏料的选择是决定胶黏剂性能的主要因素。有关胶黏剂的组成及特性等问题还要作专门介绍，这里仅提及其中影响粘接强度的几个问题。



1）相对分子质量及其分布　粘接强度不仅与胶黏剂的相对分子质量有关，而且还与相对分子质量的分布有关。由扩散理论提出的扩散系数与相对分子质量之间的经验关系式（3.6-17）可见，胶黏剂相对分子质量的降低有利于增加其分子扩散能力。其原由是随着相对分子质量的提高，易于扩散到被粘物表面层内的分子自由链端数目减少，大分子的中间链段向被粘表面扩散成为主要形式，但空间位阻使链段较难扩散到被粘物的分子间隙。反之相对分子质量减小，其流动性变好，对被粘接表面的润湿程度提高。但相对分子质量过小会使胶黏剂的内聚强度明显下降。因而只有选用适当相对分子质量的胶黏剂，才能获得良好的粘接强度。以聚异丁烯相对分子质量与粘接强度的关系为例：当聚异丁烯相对分子质量在7 000时，粘接强度几乎为零，破坏形式为内聚破坏；当相对分子质量增大到20 000时剥离强度达到最大值$3.62\ N\cdot cm^{-1}$，破坏形式为内聚或界面的混合破坏；而当相对分子质量增大到100 000时，剥离强度又大幅度减少至$0.66\ N\cdot cm^{-1}$，破坏形式变为粘接破坏，即界面破坏。

聚合物相对分子质量分布较宽时，其高分子链端数目增加，导致聚合物自由体积与高分子链及链段可动性增加，胶粘剂的内聚强度下降。低聚物与高聚物混合时往往呈内聚破坏，而当其中高聚物含量增高时，由于胶层内聚力增加，转而呈界面破坏。对于相对分子质量分布的影响必须具体分析，综合考虑。有时胶黏剂相对分子质量分布加宽，会因其中的低相对分子质量部分具有降低黏度的作用，可使胶黏剂更好地铺展润湿，而获得较高的粘接强度。

2）结晶度　高聚物大分子借分子间的作用力聚集成固体，又按其分子链的排列有序与无序而形成晶态或非晶态物质。结晶是聚合物分子呈有规律排列的聚集状态。结晶结构的不同，使同一聚合物可以具有不同的性质。结晶性聚合物存在着结晶区和非结晶区，它的力学性能主要与聚合物的分子量和结晶度（结晶部分的含量）有关。聚合物的结晶度、晶粒大小及晶体结构对粘接性能都有一定影响。

一般聚合物结晶度增大，其屈服应力、强度和模量均有提高，而伸展率和耐冲击性能降低。高结晶度的聚合物的分子排列紧密有序。结晶度的提高使分子间的相互作用力增大，分子链难于运动，脆性、各向异性增加，粘接性能下降。由于常希望作胶黏剂的聚合物具有各向同性的性能，所以采用非晶态聚合物为宜。但是适当的结晶有时可以在较宽的范围内具有良好的内聚强度。

工业上常采用改变冷却速度或异相成核方法来抑制过高结晶度的产生。

3）聚合物分子的极性　有的理论认为高表面能被粘接物的粘接力是随着胶黏剂的极性增强而增大。低表面能被粘接物则是随着胶黏剂的极性增强，因粘接体系的润湿变差，粘接力下降。这是由于低能的非极性被粘接表面不易与极性胶黏剂形成低能结合，润湿不好所致。根据吸附原理，极性较强的基团（如环氧树脂分子中的环氧基、羟基、醚键等）的相互作用，可显著提高粘接强度，所以含有较多极性基团的聚合物都被作为胶黏剂的主体材料选用。

对非极性材料，可采用化学处理的方法（如采用萘钠处理聚四氟乙烯），使其表面产生极性，以便采用极性胶黏剂进行粘接。

4）固化剂等成分的加入量　固化剂加入量不足会使固化不完全，而固化剂加入过多将使涂层脆性增大，环氧树脂的胺类固化剂的加入量通常按下式计算

$$G=(M/Hn)\times E \tag{3.6-21}$$

式中，G为固化100 g环氧树脂所需胺质量；M为胺的摩尔质量；Hn为胺基活泼氢原子的总数；E为环氧树脂的环氧值。

粉末填料的加入可以降低涂层的收缩率，因而提高涂层的粘接强度。但加入量过多会因涂层中起黏附作用的粘料减少导致结合强度下降。

增韧剂参加高分子胶黏剂反应使结构相对分子质量加长，形成的大分子具有柔韧性，减少了涂层的脆性。适量加入增韧剂可提高涂层的结合强度，但加入量过多也会使涂层结合强度下降。

4.2　被粘物表面状态

（1）被粘接表面的清洁程度

被粘接表面存在油脂、氧化物等污染层会显著影响粘接的强度。一般有机胶黏剂大多数具有低表面能，它们均能润湿被粘物的高能表面。可是这些被粘物表面通常早已吸附了一层低表面能、低内聚强度的有机或无机污染物，如不进行清除必然使粘接强度低下。不同污染物对粘接强度的影响也不同，其中容易被胶黏剂溶解的低表面能有机污染物的影响较小，而那些难于被胶粘剂溶解的低表面能有机污染物，必须注意清除。

金属表面易形成各种成分和结构的氧化膜，如钢铁表面的Fe_2O_3膜很疏松，强度很低；Cr_2O膜的胶黏活性很差，粘接强度低；铝表面在常温下生成的水合氧化物膜是内聚力弱的界面层，但以化学氧化法处理铝合金表面使其生成一层细密透明的无水氧化物膜，它对一般胶黏剂的黏附强度可比脱油处理的铝合金提高1～6倍。为获得良好的粘接强度应去除金属表面的有害氧化膜。

对于油类污染物，常用有机溶剂、碱性或酸性脱脂法、电化学脱脂法等去除。对塑料表面用有机溶剂脱脂时，应注意选择那些不会使塑料溶解、溶胀或龟裂的溶剂。如对聚氯乙烯、聚苯乙烯可用乙醇；对聚烯烃类、氟塑料和聚酯采用丙酮；对环氧树脂、酚醛树脂等常用甲醇。用碱性或酸性脱脂法选择配方和工艺时，注意不要对被粘金属或非金属表面产生腐蚀和影响制品质量。

（2）表面粗糙度

在能够润湿的前提下，适当增加被粘物的表面粗糙度值，就相当于增加了胶黏剂与被粘物的实际接触面积，有利于粘接强度的提高。对表面进行适当粗化处理，不仅能因改变表面状态，增加表面积而提高机械结合力，同时还能改变界面上的应力分布，提高被粘接物的表面能，促进胶黏剂在被粘接物表面的润湿，进而改善其结合性能。

形貌不同的粗糙表面，造成胶黏剂与被粘表面机械镶嵌作用的程度不同，会影响其粘接强度。若被粘接表面过于粗糙，会因凹凸不平产生空心或胶层断裂而影响粘接强度。图3.6-3为表面粗糙度对粘接强度的影响。若被粘接表面是不能润湿的低能固体表面，粗化处理是无效的。

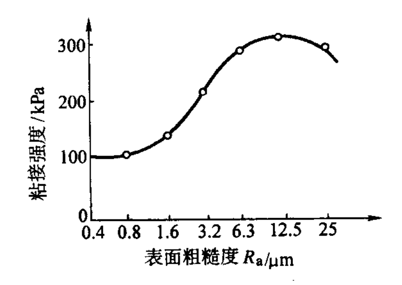


图3.6-3　表面粗糙度对粘接强度的影响
（酚醛-缩醛胶与硬铝粘接）

（3）表面预处理

粘接前，对被粘接表面所采用的预处理（或称表面制备）方法和处理质量，对粘接强度的影响十分显著。对金属



表面的预处理有物理的和化学的方法，包括简单的机械擦拭、综合机械打磨、化学清洗和酸洗等；对高分子材料的表面预处理主要用化学方法，例如氧化法、酸或碱的表面反应、磺化、卤化、氯硅烷处理及表面接枝处理等，合适的表面预处理方法，能有效改变被粘物的表面形态或表面化学结构，形成牢固的高能表面薄层，从而能改善被胶黏剂的润湿程度，提高粘接强度。用环氧树脂为胶黏剂粘接钢、铝、钛时，不同表面预处理方法对其粘接强度的影响情况见表 3.6-1。

表 3.6-1　金属表面预处理与粘接强度的关系

被粘金属	处理方法	对水的接触角/(°)	抗剪强度/MPa
铝	未处理	67	17.2
	脱脂	67	19.3
	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ 处理	0	36.3
	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ + 高温烘	78	25.5
钛	未处理	50~75	9.5
	脱脂	61~70	22.4
	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ 处理	10	43.2
不锈钢	未处理	50~75	36.6
	脱脂	67	43.3
	$H_2SO_4/Na_2Cr_2O_7$ 处理	10	49.7
钢	未处理	77	3.6
	三氯乙烯溶剂处理	42	13.0
	氯仿（超声波振动 12 min）	34	14.8
	麻抛光（30 s）①	42	13.4
	喷砂清理①	36	16.3
	盐酸 + 水各 50%（3.5 min）	37	14.3
	硝酸 + 水各 50%（5 s）	35	16.6
	硫酸 + 重铬酸盐（0.5 min）	34	13.7
	碱（pH = 12.6），82℃，10 min	36	15.5

① 机械处理前后均经三氯乙烯溶剂清洗过。

4.3　粘接体系的内应力

产生内应力的原因主要有两个方面：一是胶黏剂在固化过程中由于体积收缩而产生的收缩应力；二是因胶黏剂和被粘物的线胀系数不同，在固化过程和使用时遇到温度变化而产生的热应力。此外，两相分子的接触不均与介质对胶黏剂及被粘物作用等也会产生内应力。

内应力是影响粘接强度和耐久性的重要因素之一。当内应力大于粘接力时，粘接层会自行脱落。内应力主要存在于界面区且分布不均匀，一般被粘物端部的内应力要比其他部位的大。胶黏剂层内部若有裂缝或气泡也会导致内应力产生和应力集中。

内应力会随胶黏剂或被粘物分子的蠕动而逐渐下降。因此在胶黏剂中如果加入有利于分子运动的增塑剂等物质，能有效减少或消除内应力；在胶黏剂中加入无机填料，调解线胀系数，也可降低内应力，如在粘接金属时，可在胶黏剂中加入适量的金属粉末做填料。在 100 份环氧树脂中加入 100~280份硅粉，线胀系数可由（2~3）$\times 10^{-5}$/℃增加到（5~6）$\times 10^{-5}$/℃；改变粘接工艺，如采用逐步升温，随炉冷却等措施可降低内应力，减少应力集中。

4.4　弱界面层

所谓弱界面层是胶黏剂与被粘物界面所能承受的应力比两本体相小的一个薄层，它常成为粘接的断裂区。弱界面层的产生主要是由于胶黏剂、被粘物、环境介质如空气、水分、油污以及其他低分子物质彼此共同作用的结果。即它们中的各种低分子物质如添加剂、助剂、聚合过程中杂质及某些金属氧化物等通过吸附、扩散、迁移和凝聚等作用，在部分或全部界面形成了这些结合强度差的低分子富集区。

实验结果表明，聚乙烯熔体冷却或结晶时，其低相对分子质量部分会富集在表面区形成弱界面层，从而引起粘接强度下降（如用聚乙烯粘接铝其粘接强度仅为聚乙烯本身强度的百分之几），但以不同方法除去聚乙烯中的含氧杂质或将聚乙烯表面的低分子成分转化为高分子交联结构，其粘接强度将会显著增加。

4.5　工艺条件

工艺条件包括温度、压力和涂胶厚度等。

形成粘接接头（覆层）时的温度对粘接强度有一定影响。提高温度会使胶黏剂分子的热运动加强，导致扩散作用增强，有利于粘接强度的提高。一些试验指出，加热固化粘接体系的耐久性要比室温固化好。表 3.6-2 为用两种胺类固化剂时固化温度对环氧树脂胶黏剂结合强度的影响。

表 3.6-2　固化温度对胶黏剂剪切强度的影响

固化剂	固化温度及时间	抗剪强度/MPa
三乙烯四胺	25℃，3 d	8.1
	25℃，15 d	11.8
	95℃，30 min	22.2
	145℃，30 min	24.5
N，*N*-二乙氨基丙胺	40℃，16 h	4.9
	40℃，16 h + 25℃，14 d	5.9
	95℃，5 h	22.7
	145℃，30 min	28.4

一般来讲，粘接压力增大有利于胶黏剂均匀地铺展在被粘表面上，使胶黏剂与被粘表面的实际接触面积增加。压力的影响对流动性差的胶黏剂更为显著。

胶层的厚薄对粘接强度也有一定影响。胶层过厚，胶层

内形成气泡等倾向加大，并且因热膨胀量增加而引起的热应力也增加。但胶层厚度也并不是越薄越好。对受冲击负荷小而弹性模量也小的胶来说，胶层稍厚则抗冲击强度高。弹性模量大的胶，冲击强度与胶层厚度无关。胶层的厚度要根据胶黏剂种类和实际条件经过实验来决定。一般合成胶黏剂以0.05～0.10 mm为宜，无机胶黏剂以0.1～0.2 mm为宜。

此外，工艺条件还有时间、湿度、介质等因素。图3.6-4给出了使用几种胺类固化剂时不同固化时间对环氧树脂胶黏剂粘接强度的影响。

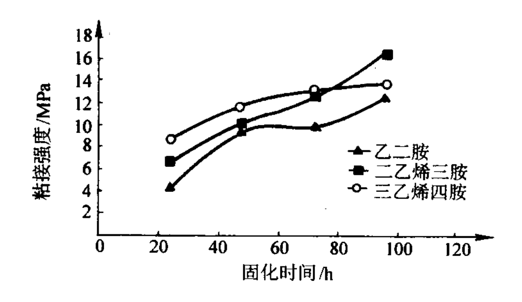


图 3.6-4　固化时间对环氧树脂胶黏剂粘接强度的影响

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
朱绍华（装甲兵工程学院）



参 考 文 献

1 徐滨士，朱绍华等. 表面工程的理论与技术. 北京：国防工业出版社，1999
2 冯端，师昌绪，刘治国主编. 材料科学导论. 北京：化学工业出版社，2002
3 恽正中主编. 表面与界面物理. 成都：电子科技大学出版社，1993
4 孙大明，席光康. 固体的表面与界面. 合肥：安徽教育出版社，1996
5 陈伯蠡. 焊接冶金原理. 北京：清华大学出版社，1991
6 周振丰，张文钺. 焊接冶金与金属焊接性第2版. 北京：机械工业出版社，1992
7 周振丰主编. 焊接冶金学. 北京：机械工业出版社，1997
8 陈铮，周飞，王国凡主编. 材料连接原理. 哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2001
9 装甲兵工程学院. 徐滨士院士科研文选. 北京：机械工业出版社，2001
10 钱苗根主编. 材料表面技术及其应用手册. 北京：机械工业出版社，1998
11 向兴华等. Ni基自熔合金涂层与钢基材的界面形态及其作用. 焊接学报，2002，23（3）
12 吴仲行. 真空熔结技术. 表面工程，1991.2
13 中国腐蚀与防护学会主编，黄子勋. 实用电镀技术. 北京：化学工艺出版社，2002
14 姜晓霞，沈伟. 化学镀理论及实践. 北京：国防工业出版社，2002
15 曲敬信，汪泓宏主编. 表面工程手册. 北京：化学工业出版社，1998
16 胡传炘主编. 表面处理技术手册. 北京：北京工业大学出版社，1997
17 石淼森. 固体润滑材料. 北京：化学工业出版社，2000
18 程传煊. 表面物理化学. 北京：科学技术文献出版社，1995
19 胡福增，陈国荣，杜永娟. 材料表界面. 上海：华东理工大学出版社，2001
20 张玉龙主编. 粘接技术手册. 北京：中国轻工业出版社，2001
21 Bhushan B. Handbook of Tribology. New York：McGraw－Hill，Inc. 1991
22 Yan Y，Chisholm M F，Duscher G. et al. Phys. Rev. Lett. 1998，81：3675
23 Ensinger，W.，Surf. Coat.Technol.，80，35（1996）
24 徐滨士主编. 纳米表面工程. 北京：化学工业出版社，2004
25 徐滨士，刘世参. 表面工程新技术. 北京：国防工业出版社，2002





第4篇

涂　装

主　编　吴　行

编　写　吴　行　刘昭辉　闫　瑞

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第 1 章　概　　述

涂装是以涂料为原料，通过涂装施工，使涂料在被涂物表面形成牢固的、连续的涂膜而发挥其装饰、防护和特殊功能等作用。它包括通用涂装方法和特殊涂装方法两种，其中通用涂装方法分为刷涂法、浸涂法、辊涂法、淋涂法、压缩空气喷涂法和高压无空气喷涂法等；特殊涂装方法分为静电喷涂法、电泳涂装法、流化床涂装和烧结涂覆法等。涂装是形成涂层全过程的工程技术（包括涂料选择、涂装工艺，装备和作业环境）。涂膜性能的好坏不仅取决于涂料本身的质量，而且与涂装施工有关。因此，正确选择涂料与相适应的涂装技术是充分发挥涂料性能的必要条件。涂装的目的在于：产品经涂装后，涂料涂覆在其表面，形成一层具有防腐蚀耐候的、牢固附着的连续涂膜，使其基体与腐蚀性介质隔离，从而防止或减缓空气中的水分、酸、碱、盐、微生物及其他腐蚀性介质和紫外线等对产品裸露基体的侵蚀，延长产品使用寿命；并运用涂料颜色的多样性和涂装施工的技巧，增添装饰性，满足使用者的需求，从而提高产品的附加值，扩大产品的应用范围，同时作为区别事物的色彩标志（如各种管道、机械设备涂上不同颜色的涂料，可使操作者易于识别和操作；各种气体钢瓶、危险品、化学药品等涂上不同色彩的涂料，便于识别和安全保管使用；在道路划线标志和交通管制上，普遍采用不同色彩的涂层表示警告、危险、前进及停止等信号，以保证交通安全畅通）和满足特殊用途的功能性（如隔声、绝热、防滑、防辐照、绝缘、伪装等性能，可以适应航天航空、舰船、核能和光纤、电器等装备和产品在特定环境中的使用要求）。

1　涂覆材料的要求

为了达到涂料涂装的目的，不仅要考虑涂料本身的用途和性能，还应考虑涂料的涂装施工工艺和被涂件的前处理工艺，因为涂料的性能和作用是靠涂层体现出来的，因此，选择涂料品种、合适的涂装工艺、前处理工艺和涂装设备及作业环境是互相促进、互相制约的。为保证涂层质量，对涂覆材料的要求如下。

1）明确涂装目的，认真分析涂料性能和作用　由于每一涂料品种都有它特殊的性能和优缺点，应扬长避短，正确选择涂料的品种和涂装体系。

2）制定工艺规程　结合被涂产品的特点和要求以及涂装施工单位的实际情况，制定一套科学、先进、合理的涂装工艺规程，该工艺规程应包括下述内容：涂料品种、详细涂装工序及其技术条件，使用的设备和工具，质量标准和检测、验收标准和方法等，以利于操作人员按工艺规程要求选择涂料品种，按工艺要求精细操作，以保证产品质量。

3）严格进行表面处理　根据被涂物的使用条件和使用环境，利用合适的方法对被涂物进行严格的表面处理，达到工艺规程所规定的技术指标。

4）选择最佳涂装工艺　涂装施工单位应根据本单位的具体条件，诸如涂装环境、涂装对象、涂料品种和配套性能、经济成本等条件来选择合适的涂装工艺和涂装设备进行涂装施工。

5）保证涂层干燥条件　按涂料技术要求和所具有的条件，保证涂层干燥所需的条件，得到性能良好的涂层。

6）严格监控质量　为保证涂装质量，必须拥有准确的检测仪器和可靠的检测方法，对涂装作业中的每一重要环节进行监测，以控制涂装质量达到规定的高标准。涂装质量的检测包括涂装前处理质量的检测，涂料产品自身质量的检测，涂装施工过程中各工序的质量监控以及涂装完成后涂膜质量的检测。

7）及时处理涂层缺陷　对涂装过程中和最终涂层性能的检测中查出的缺陷应及时处理，并采取相应的措施进行补救，以保证涂层质量，达到涂料涂装的目的。

2　涂层组成

根据涂装的目的和不同的要求，通常，产品的涂层由多道涂层组成。其中包括底漆、腻子、面漆、罩光等。

底漆层是与被涂工件基体直接接触的最下层的漆层。底漆层的作用是强化涂层与基体之间的附着力，并发挥防锈颜料的缓蚀作用，提高涂层的防护性能。

对于粗糙不平的基体，通常涂一层腻子，以提高外观和装饰性，腻子层涂在底漆层之上。

面漆层在底漆（或腻子）层之上。其主要作用是提高装饰性，同时，也有一定的防腐性和耐磨性。面漆层决定了工件的基本色彩，使涂层丰满美观。

罩光层是涂层的最外层，主要目的是增加产品的光泽，通常用于光泽要求高的高级涂层。

3　涂覆设备

涂覆设备包括常用工具、刷涂设备、浸涂设备、淋涂设备、转鼓涂设备、辊涂设备喷涂设备、无气喷涂设备、粉末静电喷涂设备、粉末涂装设备、电泳涂装设备及其他机械小工具等。根据选定的涂覆材料和工艺来配置涂覆设备。

4　涂层质量评价

涂层质量的好坏直接影响产品的防腐性能和外观质量，因此，确定涂层性能主要是外观质量、力学性能、理化性能等。

1）涂层外观质量　涂层外观质量检查，主要采用目视观察，涂层表面平整、无缩孔、气泡和流挂等要求，漆膜光泽满足使用要求。

2）涂层力学性能　涂层力学性能主要包括涂层硬度、柔韧性、耐冲击、附着力、弯曲强度和耐磨性等。

3）涂层理化性能　涂层理化性能主要包括涂层耐水性、耐汽油性、耐热性、耐湿热性、耐霉菌性、耐化学试剂性、耐中性盐雾、老化（人工加速）及耐候性评级方法、涂层天然老化试验等。

4）涂层性能指标测试标准见表 4.1-1。

表 4.1-1　涂层性能指标测定方法

序号	标准名称	国家标准号
1	漆膜光泽度测定方法	GB/T 1743—1979
2	漆膜硬度的测定（摆杆阻尼试验）	GB/T 1730—1993



续表 4.1-1

序号	标准名称	国家标准号
3	漆膜硬度铅笔测定方法	GB/T 6739—1996
4	漆膜柔韧性测定方法	GB/T 1731—1993
5	腻子膜柔韧性测定方法	GB/T 1748—1979
6	漆膜耐冲击测定方法	GB/T 1732—1993
7	漆膜附着力测定方法	GB/T 1720—1979
8	涂层附着力的测定方法　拉开法	GB/T 5210—1985
9	漆膜弯曲试验（圆柱轴）	GB/T 6742—1986
10	漆膜耐磨性测定方法	GB/T 1768—1979
11	漆膜耐水性测定方法	GB/T 1733—1993
12	漆膜耐汽油性测定方法	GB/T 1734—1993
13	漆膜耐热性测定方法	GB/T 1735—1979
14	漆膜耐湿热测定方法	GB/T 1740—1979
15	漆膜耐霉菌测定方法	GB/T 1741—1979
16	漆膜耐化学试剂性测定方法	GB/T 1763—1979
17	漆膜耐中性盐雾的测定方法	GB/T 1771—1991
18	漆膜老化（人工加速）测定方法	GB/T 1865—1997
19	涂层自然气候曝露试验方法	GB/T 9276—1996
20	漆膜涂层老化的评级方法	GB/T 1766—1995

编写：吴　行（装甲兵工程学院）
刘昭辉（中国兵器工业总公司）
闫　瑞（装甲兵工程学院）



第 2 章　涂装技术（材料）的选用原则

1　涂料的配套选择原则

在涂料施工中，很少采用单层涂层，因为这样难以得到满足性能要求的涂层。涂料的配套选择就是进行涂装体系的设计，要根据被保护对象及其环境要求条件制定出一套科学的涂料体系，以最大限度地发挥涂膜性能。

1.1　涂料的选择

在选择涂料时，除了要了解涂料产品说明书中介绍的涂料性能、技术指标和涂料作业性能之外，还应考虑以下几方面的问题，以选择最适宜的涂料品种。

1）根据涂饰目的选择涂料。

2）根据被涂物所处的工作环境要求来选择涂料。由于任何涂料产品的性能指标都不能十全十美，而有其适用范围，因此要弄清被保护材料和设备的使用条件和技术要求，使被涂物件的使用条件与所选涂料的性能适用范围吻合。

3）根据施工条件，依据所具有的施工设备及干燥设备的条件来选用合适的涂料。

4）根据具体情况，从节约的原则出发，把当前利益和长远利益，直接利益和间接利益结合起来考虑。在进行经济核算时要将材料费用、表面处理费用、施工费用、涂膜使用寿命及其维修费用等加以综合估算，择其经济效益最佳者。

5）根据被涂材料性质选择涂料品种，注意所选涂料的配套性。

1.2　涂料的配套原则

所谓涂料的配套性就是涂装基材的涂料以及各层涂料之间的适应性。选择涂料应依照配套原则保证涂层具有良好的防护性和装饰性，满足使用条件对涂层性能的要求，它包括以下几方面的内容。

1）涂料和基材（被涂物）之间的配套　不同材质的表面，必须选用适宜的涂料品种与其匹配，如木材制品、纸张、皮革和塑料表面不能选用需要高温烘干的烘烤成膜涂料，必须采用自干或仅需低温烘干涂料。各种金属表面所用的底漆应视不同的金属来选择涂料的品种。如在钢铁表面可选用铁红或红丹防锈底漆，而有色金属特别是铝及铝镁合金表面则绝对不能使用红丹防锈底漆，否则会发生电化学腐蚀，不仅起不到保护作用，还会加速腐蚀的发生，对这类有色金属要选择锌黄或锶黄防锈底漆。水泥的表面因具有一定的碱性，可选用具有良好的耐碱性的乳胶涂料或过氯乙烯底漆。而对塑料薄膜及皮革表面，则宜选用柔韧性良好的乙烯类和聚氨酯类涂料。对不同材质底漆的选择见表 4.2-1。几种常用涂料对被涂材质的适应性比较见表 4.2-2。

表 4.2-1　在不同金属底材上底漆的选择

金　属	底　漆
黑色金属（钢板、铸件、锻件）	C06-1、C53-1、F06-8、F06-9、L06-3、L06-4、X06-1、H06-2、H06-3、11 或 19、S06-1、2 或 5 各种电泳底漆（如 F08-8 或 10、H08-5 等）Q06-4、G06-4 或 6
铝及其合金	F06-8 或 9、G06-12、X0.6-1、H06-2 或 3
镁及其合金	F06-9、C06-12、X0.6-1、H06-2 或 3
锌	X06-1、H06-9、H06-2 或 3
镉	F06-9、H06-2 或 3
铜及其合金	C06-1、H06-2 或 3、X06-1
铬	C06-1、H06-2 或 3
铅	C06-1、H06-2 或 3
锡	C06-1、X06-1、H06-2 或 3

注：1. Q06-4 和 G06-4 快干型底漆对金属的附着力较差，仅供与硝基面漆或过氯乙烯面漆配套用。
2. X06-1 磷化底漆起到一定的磷化作用，能提高有机涂层的附着力和耐腐蚀性，但不能代替一般的底漆，在其上仍应涂底漆。
3. 同型号底漆；在黑色金属上用铁红底漆，在铝、镁、锌、镉等金属表面上用锌铬黄底漆。

表 4.2-2　几种常见涂料对被涂材质的适应性比较

涂料品种	被涂材质				
	钢铁金属	轻金属	木料	砖石灰泥	混凝土
油脂漆	5	4	4	2	3
醇酸树脂漆	5	4	5	3	2
硝基漆	5	4	5	—	1
酚醛漆	5	5	4	5	2
环氧树脂漆	5	5	4	5	5
丙烯酸漆	4	5	4	4	4

续表 4.2-2

涂料品种	被涂材质				
	钢铁金属	轻金属	木料	砖石灰泥	混凝土
有机硅漆	4	5	3	5	—
聚氨酯漆	5	5	5	5	5
聚醋酸乙烯漆	4	3	5	4	5
橡胶漆	5	3	5	4	5

注：5—最优；3—中；1—最差。

2）涂膜各层之间应有良好的配套性　底漆与面漆应配套，最好是烘干型底漆与烘干型面漆配套，自干型底漆与自干型面漆配套，同漆基的底漆与面漆配套。当选用强溶剂的面漆时，底漆必须能耐强溶剂而不被咬起。此外，底漆和面漆应有大致相同的强度和伸张强度。硬度高的面漆与硬度很低的底漆配套，常产生起皱的弊病。醇酸底漆的油度比面漆的油度应小些，否则面漆的耐候性差，并且由于底、面漆干燥收缩的不同，易造成涂层的龟裂。底漆和面漆的配套适应性列于表 4.2-3。

表 4.2-3　底层涂料与面层涂料的配套适应性

原涂装的涂料（在下层）	重涂涂料											
	长暴型磷化底漆	无机富锌涂料	有机富锌涂料	油性防锈涂料	醇酸树脂涂料	酚醛树脂涂料	氯化橡胶涂料	乙烯树脂涂料	环氧树脂涂料	环氧焦油涂料	聚氨酯涂料	沥青防水涂料
长暴型磷化底漆	×	×	×	√	√	√	√	√	Δ	Δ	Δ	Δ
无机富锌底漆	√	√	√	×	×	×	√	√	√	√	√	Δ
有机富锌底漆	√	×	√	×	×	×	√	√	√	√	√	√
油性防锈涂料	×	×	×	√	√	√	×	×	×	×	×	×
醇酸树脂涂料	×	×	×	√	√	√	×	×	×	×	×	√
酚醛树脂涂料	×	×	×	√	√	√	√	Δ	Δ	×	Δ	√
氯化橡胶涂料	×	×	×	×	√	√	√	×	×	×	×	×
乙烯树脂涂料	×	×	×	×	×	×	×	√	×	×	√	Δ
环氧树脂涂料	×	×	×	×	Δ	Δ	Δ	√	√	×	√	√
环氧焦油涂料	×	×	×	×	×	×	√	×	×	×	√	√

注：√—适应性好；Δ—适应性尚可；×—适应性差。

3）在采用多层异类涂层时，应考虑涂层之间的附着性　附着力差的面漆（如过氯乙烯漆硝基漆）应选择附着力强的底漆（如环氧底漆，醇酸底漆等）。在底漆和面漆性能都很好而两者层间结合不太好的情况下，可采用中间漆作为过渡层，以改善底层和面层的附着性能。

4）应注意使用条件对配套性的影响　应考虑底漆和面漆在使用环境条件下的配套性问题，如在富锌底漆上不能采用油改性醇酸树脂面漆作水下设备的防护涂层，这是因为醇酸树脂的耐水性欠佳，当被涂物浸入水中使用时，渗过面漆的水常和底漆中的锌粉发生反应而生成碱性较强的氢氧化物，腐蚀金属基材，破坏整个涂层，所以在富锌底漆或镀锌的工件上采用耐水、耐碱性良好的氯化橡胶、乙烯树脂、聚氨酯、环氧树脂等涂料品种为宜，也可考虑使用具有良好封闭性能的中间漆作为封闭性中间涂层。

5）涂料与施工工艺的配套　每种涂料和施工工艺均有自己的特点和一定的适用范围，配套适当与否直接影响涂层质量，涂装效率和涂装成本。

涂料的施工工艺应严格按涂料说明书中规定的施工工艺进行。高粘度厚膜涂料一般选用高压无空气设备进行喷涂施工，高固体分涂料，如长效防腐玻璃鳞片涂料采用高压无空气喷涂时所得涂膜的防腐效果大大优于刷涂施工时的性能，因此，对于一定的涂料必须选用适宜的施工工艺配套。

6）涂料与辅助材料之间的配套　涂料的辅助材料虽不是主要成膜物质，但对涂料施工固化成膜过程和涂层性能却有很大影响。辅助材料包括稀释剂、催干剂、固化剂、防潮剂、消泡剂、增塑剂、稳定剂、流平剂等。它们的作用主要是改善涂料的施工性能和涂料的使用性能，防止涂层产生弊病，但它们必须使用得当，否则将产生不良的影响，例如，每类涂料均有其特定的稀释剂时，不能乱用，当过氯乙烯漆使用硝基漆稀释剂时，将会使过氯乙烯树脂析出，而胺固化环氧树脂涂料使用酯类溶剂作稀释剂时，涂膜固化速度将明显降低，影响涂膜性能。因此，各种辅助材料的使用一定要慎重，不可马虎。

2　涂装工艺和设备的选用原则

在选择了合适的涂料体系后，便应按照规定的技术要求，选用合适的施工工艺和施工设备，把涂料涂覆在被涂物的表面上。要尽量减少涂层弊病，最大限度地提高涂料的利



用率和涂装作业的劳动生产率，改善涂装作业环境和施工劳动条件，减少对环境的污染，得到具有最佳保护作用和装饰作用的涂层，以满足产品的使用条件要求。

涂装工艺中除传统的刷涂、浸涂、辊涂、淋涂、空气喷涂外，近年来已开发出高效、节能、节材的涂装工艺如高压无空气喷漆、粉末流化床涂装、粉末静电涂装、电泳涂装、自泳涂装法等，可适用于使用不同种类的涂料，涂装形状规格不同的工件。

一种性能优良的涂料，若不以合适的施工设备和正确的施工方法涂装，其特性是很难体现的。通常在选择涂装方法或涂装设备时，必须考虑以下内容。

1）被涂物的形状、面积大小、生产数量、生产规模以及其表面形态　对形状较简单数量适中的被涂物，可选择空气喷涂、高压无气喷涂，辊涂或淋涂等设备进行涂装施工。对形状复杂，体积较小，生产量大的被涂物则可选取合适的涂装生产线采用浸涂、电泳、自泳等涂装设备进行涂装施工。

2）根据所用涂料的特性选择适宜的涂装设备进行涂装施工　高黏度厚膜型涂料应选用高压无气设备进行喷涂施工。需高温交联固化的涂料如电泳涂料、自泳涂料等对烘烤温度、烘烤时间都有较高的要求，所选设备的加热功率，控温设备以及加热方式都必须满足涂料的要求。

3）被涂物的使用环境和条件以及对涂装质量和涂膜性能的要求　如要得到耐蚀性很好的涂膜，则可选用性能优良的阳极电泳涂料采用阴极电泳涂装设备进行施工。通常烘烤成膜涂料具有较好的涂膜性能，必要时可选用烘烤设备使涂膜固化完全，以提高涂层性能。

4）根据被涂工件表面状况及使用条件选择合适的前处理设备　要对被涂表面进行适合于涂装作业的表面处理。在进行防腐涂装尤其在涂装富锌防锈底漆时，要求采用喷砂（或抛丸）设备进行喷砂（或抛丸）处理。而对产量较大的汽车、家用电器等则采用脱脂、除锈、磷化的前处理工艺和设备进行涂装前处理，以保证涂装质量。

5）要选用高效、节能设备　从涂装的经济效益来考虑，首先选用造价适中，涂装效率高，涂料利用率高，涂装合格率高、生产效率高的涂装设备。选用节能、高效的烘烤设备如远红外烘烤设备等。

6）要重视环保因素　要从易于操作、保护施工环境、有利于施工人员健康和环境保护的角度来选择涂装设备。

总之，选择涂装方法和涂装设备时，上述应考虑的各因素之间不是孤立的，而是彼此联系和相互制约的，因此必须根据个体情况综合平衡，正确选择最合适的涂装方法和合理配置的涂装设备，以达到高质（涂层性能好）、高产（涂装数量多）、高效（涂料利用率高、生产效率高、成本低）、节能之功效。

3　涂装环境要求

要保证涂装质量的另一重要因素是要有适宜的涂装环境，它包括以下内容。

1）采光好、亮度均匀　在涂装操作区域内要有适当的亮度，但应避免日光直射，以利操作。适当的涂装作业照度见表4.2-4。

表4.2-4　适当的作业照度

涂漆作业类别	操作内容	照度/lx
精　密	手工涂漆 汽车面漆 漆膜检查等	800～300
较精密	一般产品、车辆、木器涂漆等	300～150
普　通	前处理等	150～70

2）适当的温度和湿度　空气的温度和湿度对涂料性能有很大影响，掌握不当，就会使涂层产生种种弊病。不同涂料由于它们的挥发性和施工性能不同，要求涂装时的温度、湿度也不同。不同涂料涂装的适当温度、湿度见表4.2-5。

表4.2-5　不同涂料、涂漆的适当温、湿度

涂料名称	气温/℃	相对湿度/%	备注
油性漆	15～35	≤85	低温不好
醇酸树脂涂料	10～30	≤85	气温高好
硝基漆	15～20	≤70	低温过湿不好
改性胺固化环氧涂料	10～30	≤85	气温高好
聚酰胺固化环氧涂料	15～30	≤85	气温高好
聚氨酯涂料	5～30	≤70	过湿不好
水性乳胶涂料	15～35	≤75	低温过湿不好

3）空气的清洁度　涂装区域的空气应保持干燥、清洁、少尘或无尘。空气中的尘埃黏附在漆膜上不但影响外观质量，还使涂层性能和耐久性降低，应该严加控制。

4）通风良好，换气适当　车间内的空气应不断流动，一方面可加速涂层干燥，也可稀释车间内有害物浓度，改善卫生条件。

5）防火防爆　涂漆过程中挥发出大量的溶剂蒸气，与空气混合能随时形成爆炸性气体，如果接触火种就容易发生爆炸和燃烧。因此，在有易燃性液体附近区域不准使用明火，电器设备全部采用防爆型，必须配置足够数量的灭火器，以保安全。

编写：吴　行（装甲兵工程学院）
刘昭晖（中国兵器工业总公司）
闫　瑞（装甲兵工程学院）



第3章 通用涂装方法

1 刷涂法

刷涂法虽然是最古老的传统涂漆方法，但涂漆方法最简便，由于所需工具简单，适用范围广，不受涂装场所、环境条件的限制等，至今仍然是普遍采用的涂漆方法之一。该方法适用于各种材质、各种形状的被涂物的涂漆。同时，对涂料品种的适应性也很强，除极少数流平性较差或干燥太快的涂料不宜涂刷外，大部分油性涂料、合成树脂涂料、水性涂料等都可以采用刷涂法。但刷涂法的缺点是涂装效率低、工作条件差、涂膜外观易出现刷痕，不宜机械化、自动化生产。

1.1 基本原理

刷涂法是利用刷涂时漆刷与被涂物表面直接接触的机械作用，将涂料很好地润湿于被涂物表面，并渗入微孔，形成的漆膜附着力强。但刷涂存在涂膜有刷痕、装饰性较差问题，尤其是刷涂快干涂料，需要掌握熟练的刷涂技巧，才能获得满意的漆膜。同时对漆刷的选用也有要求。

1.2 刷涂工艺要求

(1) 刷涂前的准备

刷涂前的准备工作包括选择和修整刷具、调配好涂料的适宜黏度、被刷涂件表面的处理等。漆刷的种类很多，按刷毛可分为硬毛刷和软毛刷，硬毛刷多为猪鬃（或马鬃）制作；软毛刷多为羊毛制作，也有用狸毛、狼毛制作的。按漆刷的形状分为扁形刷、圆形刷、歪柄刷、排笔刷、扁形笔刷、板刷等。漆刷的选用原则见表4.3-1。

表4.3-1 漆刷的选用原则

选用原则	选择内容
注意漆刷的质量	1）刷毛的前端要整齐 2）刷毛粘结牢固，不掉毛
适应涂料的特性	1）黏度高的涂料，如调合漆、磁漆等，可选用硬毛刷，如扁形硬毛刷、歪柄硬毛刷等 2）黏度低的涂料，如各种清漆，可选用刷毛较薄的硬毛或软毛板刷 3）水性涂料需选用含涂料好的软毛刷，如羊毛板刷和排笔刷
适应被涂物的状况	1）一般被涂物的平面或曲面部位，可按照涂料特性，选用扁形刷、板刷或排笔刷 2）被涂物表面面积大选用刷毛宽的漆刷、面积小选用刷毛窄漆刷 3）被涂物的隐蔽部位或操作者不易移动站立位置时，可选用长歪柄漆刷 4）表面粗糙的被涂物，如铸件，可选用圆形漆刷，因圆形漆刷含漆量多，易使涂料润湿粗糙的表面，并渗入孔穴 5）描绘线条和图案可选用扁形笔刷

(2) 刷涂操作过程

1）执刷　刷涂系手工作业，操作者的熟练程度直接影响刷涂质量。刷涂时要紧握刷柄，拇指在前、食指中指在后并抵住接近刷柄薄铁箍卡上部的木柄上，不使漆刷在手中任意松动，在刷涂过程中，刷柄应始终与被涂物表面处于垂直状态，用力要适度，以将约1/2长度的刷毛顺一个方向贴附在被涂物表面为妥，漆刷运行时的用力与速度要均衡。

2）刷涂步骤　刷涂前先将漆刷沾上涂料，需使涂料浸满全刷毛的1/2，漆刷沾附涂料后，应在涂料桶边沿内侧轻拍一下，以便理顺刷毛，并去掉沾附过多的涂料。

刷涂通常按涂布、抹平、修整三个步骤进行。涂布是将漆刷刷毛所含的涂料，涂布在漆刷所及范围内的被涂物表面，漆刷运行轨迹可根据所用涂料在被涂物表面流平情况，保留一定的间隔；抹平是将已涂布在被涂物表面的涂料展开抹平，将所有保留的间隔面都覆盖上涂料，不使露底；修整是按一定方向刷涂均匀，消除刷痕与漆膜厚薄不均的现象。

刷涂快干涂料（如硝基纤维涂料）时，不能按照涂布、抹平、修整三个步骤进行，只能采用一步完成的方法。由于快干涂料干燥速度快，不能反复刷涂，必须在将涂料涂布在被涂物表面的同时，尽可能快地将涂料抹平、修整好漆膜，漆刷运行宜采用平行轨迹，并重叠漆刷1/3的宽度。

1.3 刷涂注意事项

1）刷涂时漆刷沾涂料、涂布、抹平、修整这几个操作步骤应该是连贯的，不应该有停顿的间隙。熟练的操作者可以将涂布、抹平、修整三个步骤融合为连续的一步完成。

2）在进行涂布和抹平操作时，漆刷要求处于垂直状态，并用力将刷毛大部分贴附在被涂物表面，但在修整时，漆刷应向运行的方向倾斜，用刷毛的前端轻轻的刷涂修整，以便达到满意的修整效果。

3）涂布、抹平、修整三个步骤应纵横交替的刷涂，最后一个步骤应沿着垂直方向进行竖刷。木质被涂物最后一个步骤应与木纹同一方向刷涂。

4）漆刷每次的涂料沾附量最好基本保持一致，只要漆刷的规格选用得当，漆刷每次沾的涂料刷涂面积也能基本保持一致。

5）刷涂面积较大的被涂物时，通常应先从左上角开始刷涂，每沾一次涂料后按照涂布、抹平、修整三个步骤完成一块刷涂面积后，再沾涂料刷涂下一块刷涂面积。

6）仰面刷涂时，漆刷沾的涂料要少一点，刷涂时用力也不要太重，漆刷运行也不要太快，以免涂料掉落。

1.4 漆刷的维护

1）漆刷在使用前应尽量去掉浮毛。去掉浮毛的方法通



常是将漆刷沾少许涂料，在粗糙的板面上反复揉搓，使浮毛掉落，再用刮刀从刷毛的根部向刷毛的前端推刮，反复推刮几次，最后将漆刷在砂纸上刷磨，将漆刷的前端修整成整齐的扁平状。

2）新漆刷在使用前，可在刷毛根部浸入硝化纤维清漆或虫胶漆，使刷毛在根部尽量黏附牢固，以防漆刷刷毛根部粘接不牢脱毛。

3）漆刷使用后要清洁干净。首先用刮刀将漆刷上残留的涂料尽量刮掉，然后用稀释剂清洗。刷涂油性漆、调合漆的漆刷，可用 200 号溶剂汽油、煤油清洗；刷涂合成树脂涂料的漆刷，可用其配套的稀释剂清洗；刷涂水性涂料的漆刷，用水或配以亲水溶剂清洗。清洗时不要将刷涂不同颜色、不同种类涂料的漆刷在同一清洗容器内清洗。

4）在刷涂过程中，短时间中断刷涂作业，可将漆刷垂直悬挂在漆刷防干保存器内，并使刷毛浸泡在防干剂（溶剂或水）中。漆刷悬挂时不要使刷毛的前端触底，以防刷毛变形。需要使用时，从漆刷防干保存器内取出将防干剂甩净即可使用。

漆刷长期保存时需防虫蛀，应保存在干燥场所，最好撒些樟脑粉。

1.5 刷涂漆膜常见缺陷及改进（表 4.3-2）

表 4.3-2 刷涂漆膜常见缺陷与改进方法

缺 陷	原 因	改进方法
流挂	1）选用的漆刷刷毛过宽，与被涂物状况不适应 2）漆刷沾取的漆量过多	1）根据被涂物选用规格合适的漆刷 2）漆刷应按照预定的涂刷面积沾取漆量
刷痕	1）漆刷的刷毛不整齐 2）漆刷刷毛过硬，涂料抹平后，修整效果差 3）涂料黏度过高，流平性差 4）稀释剂挥发过快	1）将漆刷刷毛修整整齐 2）根据涂料特性选用合适的漆刷 3）适当添加稀释剂 4）增加稀释剂中的高沸点组分
气泡	1）漆刷用水浸泡存放，使用时水分未除净 2）被涂物表面黏附有油、水或灰尘 3）刷涂时未纵横交替的进行涂布、抹平、修整	1）漆刷使用前一定要除净水分 2）刷涂前仔细清理被涂物表面 3）刷涂的涂布、抹平、修整三步骤应纵横交替的进行
针孔	1）漆刷的刷毛黏附有水分 2）漆刷刷毛含有较多的低沸点溶剂 3）刷涂时涂料抹平后，修整用力过大	1）刷涂前应将漆刷刷毛黏附的水分除净 2）漆刷刷毛含有低沸点溶剂时，应使其挥发后方可使用 3）修整时用力要轻
漆膜厚度不均	1）溶剂挥发过快，且抹平、修整时间过长 2）漆刷每次沾取的漆量不一致，差别明显 3）涂料黏度过高，或高黏度涂料选用了刷毛较软的漆刷	1）适当增加稀释剂的高沸点组分，尽量缩短抹平、修整时间，不要停顿 2）漆刷每次沾取的漆量和所涂刷的面积，要基本一致 3）适当添加稀释剂，或选用合适的漆刷

2 刮涂

刮涂是常用的涂装方法之一，主要用于刮涂腻子，修饰被涂物凹凸不平的表面，并修整被涂物的造型缺陷。刮涂广泛用于铸造成形的被涂物，也用于金属板材冲压成形的被涂物及其他材质的被涂物。

2.1 刮涂操作

（1）刮涂腻子

1）刮涂次数　腻子要多次刮涂，腻子层才牢固结实。不能要求一次刮涂的腻子层达到预定的厚度，因一次刮涂过厚，腻子层容易开裂脱落，且干燥慢。为保证刮涂质量，一般不少于刮涂三次，即通常所说的头道、二道、末道，分三次刮涂其各自的要求是不相同的。

刮涂头道腻子要求腻子层与被涂物表面牢固粘接。刮涂时要使腻子浸润被涂物表面，渗透填实微孔，对个别大的陷坑需先用填坑腻子填实。

刮二道腻子要求腻子层表面平整，将被涂物表面粗糙不平的缺陷完全覆盖。二道腻子的稠度应比头道腻子高，刮涂时应逢高不抬逢低不沉，尽量使腻子层表面平整，允许稍有针眼，但不应有气泡。

刮末道腻子要求腻子层表面光滑，填实针眼，刮涂时用力要均衡，尽量使腻子层表面光滑，不出现明显的粗糙面，所用腻子稠度应比二道腻子低。

2）腻子稠度的调整　腻子稠度与刮涂效果有密切关系，稠度适当才能浸润底层又能确保必要的厚度。通常腻子稠度的变化是增大，这是由于稀释剂挥发的结果。在刮涂前如发现腻子的稠度过高，不符合刮涂要求，应用与其配套的稀释剂调整并调和均匀。

3）刮涂操作步骤　刮涂操作通常分为抹涂、刮平、修整三个步骤，但要根据刮涂的要求灵活运用。干燥速度慢的腻子与干燥速度快的腻子刮涂时运用三个步骤是有区别的，前者可明显地分为三个步骤，后者如过氯乙烯树脂腻子干燥速度快，刮涂时不能明显地分为三个步骤，抹涂、刮平、修整应该连续一步完成。

① 抹涂。抹涂是用刮刀将腻子抹涂在被涂物表面。抹涂时先用刮刀从托腻盘中挖取腻子，然后将刮刀的刃口贴附在被涂物的表面，刮刀运行初期应稍向前倾斜，与被涂物表面应呈 80°夹角，随着刮刀运行移动，腻子不断地转移到被涂物表面，同时，刮刀上黏附的腻子逐渐减少，因此，要求刮刀在移动过程中逐渐加大向前倾斜的程度，迫使腻子黏附在被涂物表面，直至夹角约为 30°时，将刮刀黏附的腻子完全抹涂在被涂物表面。

② 刮平。刮平是将抹涂在被涂物表面的腻子层刮涂平



整，消除明显的抹涂痕迹。刮平时先应将刮刀上残留的腻子去掉，然后用力将刮刀尽量向前倾斜贴附在腻子层上，并按照抹涂时刮刀的运行轨迹向前刮，随着刮刀的运行移动，刮刀上黏附的腻子会逐渐增多，刮刀与被涂物表面的夹角也应逐渐增大，直至夹角呈90°时把多余的腻子刮下来。

③ 修整　修整是腻子层已基本刮涂平整后，修整个别不平整的缺陷、接缝痕迹、边沿缺损等。修整时刮刀应向前倾斜，或用少许腻子填补，或用刮刀挤刮，用力不要过大，以防损坏整个腻子层。

(2) 打磨腻子

刮涂的腻子层往往表面粗糙，留有刮痕及其他缺陷，需要打磨达到平整光滑的要求，所以，打磨是刮涂所必需的后处理工序。

1) 打磨头道腻子层　打磨头道腻子层的要求是去高就低。打磨采用粗砂布（或粗砂纸）。如果头道腻子层没有明显的凹凸不平缺陷，且比较平整，可以不打磨。

2) 打磨二道腻子层　打磨二道腻子层的要求是打磨平整，没有明显的高低不平缺陷。采用粗砂布（或砂纸）进行干磨或湿磨，最好用垫板卡住砂布打磨，要腻子层都必须打磨，不能遗漏。打磨的顺序是先打磨平面，后打磨棱角。打磨用力要均衡，要纵横交替反复打磨。

3) 打磨末道腻子层　打磨末道腻子层的要求是要将腻子层打磨光滑。采用细砂布（或砂纸）。如果腻子层仍有不平整的缺陷，应先用粗砂布磨平后再进行磨光的工序。打磨的顺序与打磨二道腻子层相同。

4) 打磨机打磨　腻子层打磨通常习惯采用手工打磨，为了提高打磨效率，可以采用打磨机打磨。打磨机打磨是将砂布（或砂纸）卡附在打磨机的磨垫上，借助底座高速平面运动打磨腻子层。与手工打磨一样应根据需要选用合适规格的砂布。打磨机打磨效率高，但不易达到平整光滑的要求，且只适宜打磨平面，形状复杂的表面效果不佳，还易产生过磨现象，所以往往用打磨机打磨到一定程度后，最后仍需用手工打磨。

2.2　刮涂注意事项

1) 选用的腻子要与整个涂装体系配套，即与底漆、面漆配套。腻子除了为调整稠度可以添加配套的稀释剂外，不能任意添加其他填料。

2) 刮涂前应将被涂物表面清理干净，清除灰尘、油污及其他脏物。刮涂前如发现原涂底漆漆膜脱落或出现锈蚀时，应重新进行表面处理，并重涂底漆后才能刮涂腻子。

3) 要根据被涂物的表面形状与刮涂要求，正确地选用刮刀。选用刃口很宽的刮刀，操作时应两手执刮刀，且两手用力要均衡。用刮刀从托腻盘挖取腻子时，应只让刮刀的一面黏附腻子。

4) 刮涂一个被涂物的操作顺序应该先上后下、先左后右、先平面后棱角，刮涂后及时将不应刮涂腻子的部位擦净，以免干结后不易清理。

5) 每刮涂一道腻子都不能刮得太厚，要刮得结实，不能漏刮，腻子层不能有气泡。腻子层的厚度最好控制在0.3～0.5 mm范围内，二道腻子也不应超过1 mm。腻子层必须干结后，方可进行下一道刮涂或打磨。

6) 刮刀使用过程中难免会有损伤，要及时修整，使刃口保持平直。刮刀使用后应及时擦洗干净，钢制刮刀长期不用时，应涂防锈油保存。牛角刮刀与塑料刮刀不要受热，也不要在溶剂中长时间浸泡，以防变形弯曲。牛角刮刀长时间保管放置不当也会变形，应用硬质木制夹具保存。

7) 调腻盘与托腻盘使用后，应及时去掉残存的腻子擦洗干净，擦洗时不要损伤盘底，保持盘底平整，保管过程中防止受潮锈蚀。

8) 腻子层打磨后应清除表面的灰尘，以便刮涂下一道腻子或涂底漆。采用湿磨方法打磨时，为防止钢铁被涂物锈蚀，最好用防锈水打磨。防锈水可参考如下配方（质量百分数）：硼砂1%、三乙醇胺0.2%、香精0.003%、水余量。

2.3　刮涂腻子层常见缺陷及改进方法（见表4.3-3）

表4.3-3　刮漆腻子层常见缺陷及改进方法

腻子层缺陷	产生原因	改进方法
开裂	1）一次刮涂过厚 2）腻子层未刮涂严实 3）腻子层收缩性大，且不平整	1）每次刮涂不能超过允许的厚度 2）仔细刮涂，不让腻子层留有孔隙 3）选用收缩比小的腻子，尽量刮涂平整
脱落	1）腻子与底漆不配套或被涂物表面事先未涂底漆 2）被涂物表面有油污 3）腻子的体质颜料组分过多 4）腻子太稠，润湿性能差	1）选用配套的腻子和底漆，刮涂腻子前，被涂物表面应先涂底漆 2）被涂物表面的油污应去净 3）选用适合的腻子，在腻子中不能任意增加体质颜料 4）适当添加稀释剂并调匀
起泡	1）腻子层乱涂不严实，残留有气泡 2）腻子含有水分 3）腻子层未干透	1）仔细刮涂严实，不让残留空气 2）腻子中不能加水，严格避免水分混入 3）腻子层干透后方可刮涂下道腻子或涂底漆
翻卷	1）一道腻子涂刮次数太多 2）腻子的润湿性能差 3）被涂物表面不净	1）每挖取一次腻子，应该按操作步骤，不停顿地，尽快刮涂好，不要多次来回涂刮 2）适当添加稀释剂 3）刮涂前被表面应清理干净
不平整有刮痕	1）腻子太稠，且一次刮涂太厚 2）打磨不仔细或打磨器材选用不当 3）腻子打磨性能差，腻子层太厚	1）适当添加稀释剂，一道腻子层不要超过允许的厚度 2）选用适合的打磨器材，仔细打磨，手工打磨要用垫板 3）采用机械打磨与手工打磨相配合的方法



3 滚刷

滚刷涂是指圆柱形滚刷黏附涂料后，借助滚刷在被涂物表面滚动进行涂漆。滚刷涂适宜大面积涂漆，可以代替刷涂，比刷涂的效率高一倍，但对窄小的被涂物，以及棱角、圆孔等形状复杂的部位涂漆比较困难。滚刷涂广泛用于船舶、桥梁、各种大型机械和建筑涂漆。

3.1 滚刷的构造

滚刷由刷辊与支承机构两部分组成。

1）刷辊 刷辊由辊芯和含漆层构成，辊芯起托附含漆层的作用，含漆层贴附在辊芯的外表面。辊芯由金属板、塑料板、或纤维板制成，天然纤维主要采用羊毛，合成纤维有尼龙、聚酯、聚丙烯等。按纤维的长度又有长毛、中毛、短毛之分，长毛含漆层的毛长为 18 ~ 30 mm，用于粗糙表面涂漆；中毛含漆层属通用型，毛长为 10 ~ 17 mm；短毛含漆层的毛长为 2 ~ 9 mm，用于对漆膜装饰性要求较高的场合涂漆。

海棉含漆层采用聚氨酯树脂或聚醋酸乙烯树脂泡沫塑料制成。发泡口径为 0.5 ~ 1 mm；聚氨酯海绵含漆层用于一般涂漆，发泡口径为 3 ~ 5 mm，聚氨酯海绵含漆层用于涂覆胶黏剂及砂浆涂料等，聚醋酸乙烯树脂海绵含漆层用于复色拉毛。

2）支承机构 支承机构的前端为支承刷辊的机构，末端为手柄。

支承刷辊的机构有两种形式。一种是由弹簧钢条构成的胀箍支承刷辊，另一种用螺栓或开口销将刷辊固定在支承机构前端，与其配套的刷辊两端有支承座。

3.2 滚刷的种类

滚刷按照刷辊的形状可分为通用型和特殊型，还有自动向刷辊供给涂料的压送式滚刷。

1）通用型滚刷 通用型滚刷是指刷辊呈圆筒形的滚刷。按照刷辊内径分为标准型、小型和大型，标准型刷辊内径为 38 mm，辊幅为 110 ~ 220 mm，一般被涂物的平面与曲面都适用；小型刷辊内径为 16 ~ 25 mm，适用于被涂物的内角和拐角等部位；大型刷滚内径为 50 ~ 58 mm，含漆层含涂料量多，适用于大面积涂漆，效率高。

2）特殊型滚刷 特殊型滚刷主要适用于被涂物形状复杂的部位，其刷滚不是一个规则的圆筒形，而是为适应各种复杂形状的需要呈各种特殊的形状，如用于管道的管道滚刷，用于边沿部位的边沿滚刷，用于棱角部位的棱角滚刷。

3）压送式滚刷 压送式滚刷是指借助压送泵向刷辊自动供给涂料的滚刷。这种滚刷适用于建筑、桥梁、船舶等大型被涂物涂漆。

① 压送式滚刷的构造。压送式滚刷的构造与通用型滚刷相似，所不同的是支承杆与刷辊的辊芯成为涂料输送通道，涂料经压送泵增压后由输送管道输出，再经支承杆与辊芯的内腔输送给含漆层，因此，这种滚刷必须配备专用的涂料压送装置。

② 压送式滚刷的特点。压送式滚刷由于自动供给涂料，可以进行连续涂漆作业，而且可以在高处、远距离作业；涂料输出量可以调整，能确保均衡供给涂料漆膜厚度均匀，可以减少漆膜产生流挂及其他缺陷；与通用型滚刷相比，压送式滚刷比较重，在涂漆作业过程中要经常转移涂料输送管路；不适宜小面积涂漆。

3.3 滚刷涂操作

1）首先在滚刷涂料盘内注入涂料，然后滚刷在盘内滚动沾上涂料，并反复滚动使含漆层均匀地黏附涂料。

2）滚刷涂漆当刷辊押附被涂物表面初期，押附用力要轻，随后逐渐加大押附用力，使刷辊所黏附的涂料均匀地转移附着在被涂物的表面。

3）滚刷涂漆刷辊通常应按 W 型轨迹运行，滚动轨迹纵横交错，相互重叠，使漆膜厚度均匀，滚刷涂快干型涂料或被涂物表面涂料浸渗强的场合，刷辊应按直线平行轨迹运行。

4）应根据涂料的特性与被涂物的状况，选用合适的滚刷。滚刷使用后，应刮除残附的涂料，然后用相应的稀释剂清洗干净，晾干后妥为保存。

4 浸涂

浸涂是一种传统的涂漆方法，它是将被涂物浸入涂料中，使被涂物表面黏附涂料，滴去余漆形成漆膜。浸涂的特点是：涂漆设备简单，容易实现机械化作业，操作简便，生产效率高，涂料损失少。浸涂主要适用于形状比较复杂的被涂物，如热交换器、弹簧等。但带有深槽、不通孔等能积蓄余漆，且余漆不易去除的被涂物不宜采用浸涂。

4.1 浸涂工艺

浸涂工艺主要是指浸漆与去余漆两个步骤。

（1）浸漆

1）对涂料的要求 浸涂槽一次投入的涂料量大，少则几百千克，多则几十吨，涂料入槽后要长期反复使用，所以要求涂料长期稳定不变质，沉降速度慢，能保持槽内的涂料组分分布均匀，因此，对涂料的选用要得当。

烘烤型涂料和水性涂料比较适宜采用浸涂方法。烘烤型涂料和水性涂料在常温条件下比较稳定，所含稀释剂挥发速度较慢，需在加热烘烤条件下才能交联固化成膜。这类涂料有沥青烘漆、酚醛树脂烘漆、醇酸树脂烘漆、氨基醇酸树脂烘漆、环氧树脂烘漆、环氧酚醛树脂烘漆、水性丙烯酸树脂烘漆等。自干型涂料如酚醛树脂、醇酸树脂、环氧树脂等自干型涂料也可采用浸涂方法，由于其自然干燥成膜时间长，不宜连续大批量涂漆作业，但这类涂料的某些品种也可以采用加热烘烤成膜。

快干型涂料、固化剂固化涂料和颜填料密度大的涂料不适宜采用浸涂方法。快干型涂料如硝基纤维涂料、过氯乙烯树脂涂料，所用的溶剂和稀释剂挥发速度快，漆膜处于流动状态的时间短，不利于漆膜流平和去余漆；固化剂固化涂料如双组分聚氨酯涂料、胺固化环氧树脂涂料，当两组分混合调匀后必须在规定时间内用完，不适宜大量配制用于浸涂槽；颜填料密度大的涂料如富锌防锈涂料，所含锌粉密度大、沉降快，在浸涂槽内即使搅拌也难使涂料的组分保持均匀一致。

2）主要工艺条件 浸涂主要工艺条件见表 4.3-4。

表 4.3-4 浸涂主要工艺条件

项目	工艺参数
一次浸涂漆膜厚度	30 μm 左右
涂料黏度	20 ~ 30 s （涂-4 杯，20℃）
涂料温度	20 ~ 30℃

① 涂料黏度。浸涂最合适的涂膜厚度是 30 μm 左右，厚度的控制是通过控制涂料黏度实现的，随黏度的变化而增减。涂料黏度影响涂料的流动性，黏度低在被涂物表面流动性好，对去余漆有利，如果黏度过低则会导致漆膜过薄，反之，涂料黏度过高在被涂物表面流动性差，不易流平，流痕严重，漆膜不平整，对去余漆不利，因此，浸涂时应确定合

适的涂料黏度，并严格控制。

② 涂料温度。涂料黏度与温度关系密切，涂料黏度随涂料温度变化而变化，因此对浸涂槽的涂料温度必须严格控制，使其保持稳定。如果所用涂料的常温黏度过高，则需适当提高温度，达到合适的黏度，以利于浸涂。

（2）去余漆

浸涂去余漆常用的方法有两种，一种是自然滴落去余漆法，另一种静电去余漆法。

1）自然滴落去余漆　自然滴落去余漆是被涂物浸漆后，表面黏附多余的涂料依靠自身的重力，自然滴落除去。实际上被涂物从浸涂槽开始上提时，余漆就开始自然滴落，因此，被涂物上提的速度要均匀，尤其是大型被涂物上提时，不要时快时慢，以免影响漆膜的均匀性。

为获得余漆自然滴落的良好效果，被涂物的最佳吊挂状态是其最大表面与水平近似垂直，而其他表面与水平呈倾斜状态，其夹角宜为10°~40°。如果余漆去不净，可辅以漆刷刷掉。

2）静电去余漆　静电去余漆的原理是：平板（或网状）电极（负极）与高压静电发生器接通后，当接地的被涂物（正极）通过静电去余漆区时形成静电场，余漆受静电场的作用滴落。静电去余漆速度快，可改善被涂物上下部漆膜厚度不一致的缺陷。

电极与被涂物之间的距离是确保必要的静电场强度的重要条件，通常为200~300 mm。在静电电压恒定的条件下，被涂物余漆流出处表面积小，其间距可大一些、余漆流出表面积大，其间距可相对小一些，总之，为获得满意的去余漆效果，应根据被涂物的状况调整极间距离。

电极与被涂物之间的距离，还受静电场电压的影响，如果静电场电压改变了，其间距也应随着进行调整。确定电极与被涂物之间的距离，还应考虑防止火花放电。当静电场电压为85 kV时，发生火花放电的距离约为100 mm，通常为去余漆作业安全可靠，电极与被涂物之间的距离应不小于火花放电距离的两倍。

4.2　浸涂操作注意事项与设备维护

（1）操作注意事项

1）按照涂料的特性与对漆膜厚度的要求，应事先确定浸涂槽内涂料的合适黏度，在浸漆过程中应定期检测浸涂槽内涂料的黏度，并及时进行调整，黏度过低可补充原漆，黏度过高可适当补充稀释剂。

2）温度对涂料黏度影响很大，应根据作业环境温度的变化，采取适当的加热或降温措施，将浸涂槽内涂料温度控制在所要求的范围之内。

3）为防止浸涂槽内产生沉淀，需适当的搅拌。添加新漆搅拌均匀后，需静置一定时间待气泡消除后方可进行浸漆作业。

4）浸漆时被涂物入槽与出槽的速度不宜过快，以免浸涂槽内涂料激烈运动产生气泡，影响漆膜质量。不进行浸漆作业时，浸涂槽应加盖，以免灰尘或其他污物混入槽内污染涂料。

5）开始浸漆作业前5 min应启动通风设备，作业停止后也不要立即关闭通风设备，应使其多运转几分钟，保持作业环境空气流通，排除溶剂挥发气体。

（2）浸涂设备的维护

1）浸漆作业时，不要让被涂物碰撞槽壁，并防止被涂物掉落浸涂槽内，以免损坏浸涂槽及其附属设施。被涂物掉落浸涂槽内应及时捞出。

2）搅拌、加热、冷却装置要经常检查，发现故障应及时排除，确保这些装置运转正常。

3）去余漆用的静电发生器，要经常检查其电压是否稳定，以防发生火花放电。防火装置在任何时候都应处于良好状态，以防万一及时消灭事故。

4.3　浸涂漆膜常见缺陷及改进方法（表4.3-5）

表4.3-5　浸涂漆膜常见缺陷及改进方法

漆膜缺陷	产生原因	改进方法
气泡	1）搅拌过于激烈 2）被涂物悬挂不当	1）调整搅拌速度 2）调整被涂物悬挂方式
漆膜过厚	1）涂料黏度过高 2）被涂物上提过快 3）浸涂槽内涂料温度过低	1）适当添加稀释剂，降低黏度 2）适当降低被涂物从浸涂槽上提的速度 3）适当提高浸涂槽的温度
漆膜过薄	1）涂料黏度过低 2）浸涂槽温度过高	1）添加原漆，或适当降低浸涂槽温度 2）降低浸涂槽涂料温度
漆膜表面粗糙	1）搅拌不充分，涂料的颜填料组分分散不均匀 2）过滤效果差	1）充分搅拌涂料 2）检查过滤装置，或更换过滤网
漆膜厚度不均匀，或有流痕	1）涂料黏度过高、流平性差 2）被涂物从浸涂槽上提时，速度时快时慢	1）添加稀释剂，适当降低涂料黏度 2）检查被涂物上提机构，确保上提速度均匀

5　淋涂

淋涂是涂料从喷嘴喷淋至被涂物表面，涂料经自上而下的流淌将被涂物表面完全覆盖，滴去余漆形成漆膜。淋涂与浸涂差别不大，两者都是用过量的涂料润湿、黏附、覆盖被涂物的表面，并借助涂料自身的重力流平、滴去余漆成膜，只是涂料转移至被涂料表面的方式不同，前者采用的是喷淋方法，后者采用的是浸渍方法。

淋涂的特点也与浸涂相似，所用涂装设备简单，容易实现机械化作业，操作简便，生产效率高，涂料损失少；对被涂物也是要求形状不复杂，不具有能积蓄余漆的凹坑、不通孔和沟槽，容易滴去余漆。所不同的是淋涂一次投入的涂料量比浸涂少，但溶剂消耗多。适用于因漂浮不宜于浸涂的大型板状、中空之类的被涂物。



5.1 淋涂工艺与设备维护

(1) 淋涂工艺

淋涂主要工艺条件见表4.3-6。

表4.3-6 淋涂主要工艺条件

项目	工艺参数
涂料黏度/s	30～100 (涂-4杯)
涂料温度/℃	20～25
自重式喷淋喷嘴/mm	7～10
泵压式喷淋喷嘴/mm	1.5～2.5
泵压式喷淋压力/MPa	0.15～0.35
淋漆时间/min	1～2
滞留时间/min	8～20

1) 选用涂料注意漆膜干燥速度 淋涂与浸涂相比，被涂物表面完全被漆膜覆盖、漆膜流平与滴去余漆的过程较长，主要应选用漆膜表干较慢的烘烤型涂料和自干型涂料。

2) 淋漆黏度的确定 淋涂工艺涂料黏度适应范围宽，只需根据涂料的特性与漆膜厚度的要求，确定合适的淋漆黏度。

3) 定时调整涂料黏度，补充溶剂 由于淋漆时涂料处于喷射状态，溶剂挥发快，涂料黏度不稳定，呈逐渐上升趋势，必须定时检测黏度补充溶剂。还应根据作业环境温度的变化，采取加热或冷却措施，确保黏度稳定。

4) 合理选择喷嘴直径和喷淋压力 根据涂料的喷淋黏度和被涂物的形状选择喷嘴直径和喷淋压力，高黏度涂料和大型被涂物可选用直径大的喷嘴或较高的喷淋压力，反之，黏度较低的涂料和小型被涂物，则可选用直径小的喷嘴和较低的喷淋压力。

5) 滞留时间的确定 被涂物淋漆后进入滞留区，滞留时间应根据滴去余漆的速度和漆膜流平的效果选择确定。

(2) 淋涂设备的维护

1) 淋涂作业完毕后，开动清洗装置，将鼓体、喷淋管道、喷嘴清洗净，以免残留涂料干结，影响设备正常运转。

2) 对喷淋系统——涂料泵、喷淋管道、喷嘴经常检修，确保涂料通道畅通，发现损坏及时更换。

3) 涂料黏度自动检测调整装置、滞留区溶剂挥发气体浓度控制装置要常维护，保持正常状态，以免发生涂漆质量与安全事故。

5.2 淋涂漆膜常见缺陷及改进方法（表4.3-7）

表4.3-7 淋涂漆膜常见缺陷及改进方法

漆膜缺陷	产生原因	改进方法
漆膜不平整	1) 涂料黏度过高，流平性差 2) 滞留区溶剂的挥发气体浓度过低、流平效果差	1) 适当添加稀释剂降低黏度 2) 调整滞留区溶剂挥发气体的浓度
漆膜覆盖不完整	1) 喷淋的压力过低 2) 部分喷嘴堵塞	1) 提高喷淋压力 2) 清理喷嘴黏附的污物
漆膜过厚	1) 涂料黏度过高 2) 涂料温度过低 3) 喷淋时间过长	1) 适当添加稀释剂 2) 适当提高涂料的温度 3) 缩短喷淋时间
漆膜过薄	1) 涂料黏度过低 2) 涂料温度过高	1) 适当增添原漆 2) 适当降低涂料的温度
漆膜有流痕	被涂物在滞留区停留时间短，余漆滴去不充分	延长被涂物在滞留区的停留时间

6 转鼓涂

转鼓涂是将被涂物与涂料置入密闭的鼓形容器中，借助转鼓转动使被涂物相互摩擦，将涂料均匀地涂覆在被涂物表面。转鼓涂适用于小批量多的小件，如小五金等。

(1) 工艺要点

1) 转鼓内被涂物投装量应为转鼓容积的50%～60%。

2) 转鼓的转速应控制在20～40 r/min范围内。

3) 涂料的黏度可根据被涂物的形状确定，一般为16～20 s（涂-4杯，20℃）较合适。

4) 涂料的投入量，通常开始投入量少，然后再根据漆膜覆盖情况进行补充。

5) 转鼓涂时间由于被涂物的形状不同，所需时间是有差别的。一般只需几分钟即可获得满意的涂覆效果。

6) 转鼓涂完后，将被涂物卸出摊放在铁丝网上，转入干燥工序。

(2) 注意事项

1) 选用的涂料最好是黏度较低、固体分较高。

2) 形状扁平、凹陷较深的被涂物，进行转鼓涂时易相互紧贴，翻滚涂漆的效果差，需掺入其他形状的被涂物（如球状被涂物)，才能获得满意的翻滚效果。

3) 转鼓转速要选择适当，太慢翻滚效果差，过快会因离心作用使被涂物贴附在鼓壁，同样翻滚效果不佳。

4) 转鼓涂完毕后，转鼓长期不用时，需将内壁清洗净，以免残留的涂料干结。

7 压缩空气喷涂

空气喷涂最初是为适应硝基漆之类的快干涂料而开发的涂装工艺。自20世纪20年代问世，在喷枪整体构造与重量、涂料供给与雾化方式、喷雾图形与涂料喷出量的调节、构件材质的选用，以及配套设备等方面，都有了不少改进与更新，从而在高效、低耗、节能、减少污染、改善劳动条件等方面，都获得了很大的进步。这种涂装方法几乎适应各种涂料和各种被涂物，虽然目前有许多新的涂装方法，但它仍然是应用最广泛的涂装工艺之一。



7.1 空气喷涂的原理与特点

(1) 空气喷涂的原理

空气喷涂的原理是用压缩空气从空气帽的中心孔喷出，在涂料喷嘴前端形成负压区，使涂料容器中的涂料从涂料喷嘴喷出，并迅即进入高速压缩空气流，使液-气相急骤扩散，涂料被微粒化，涂料呈漆雾状飞向并附着在被涂物表面，涂料雾粒迅速集聚成连续的漆膜。

(2) 空气喷涂的特点

1) 涂装效率高　每小时可喷涂 50～100 m²，比刷涂快 8～10倍。

2) 适应性强　几乎不受涂料品种和被涂物状况的限制，可应用于各种涂装作业场所。

3) 漆膜质量好　空气喷涂所获得的漆膜平整光滑，可达到最好的装饰性。

4) 漆雾飞散　空气喷涂时漆雾易飞散，污染环境，涂料损耗大，涂料利用率一般为 50%左右，甚至更少。

7.2 空气喷涂作业

(1) 微粒化特性

微粒化特性是喷枪的基本特性，因为雾化效果直接影响漆膜的表面质量。空气喷涂是由空气与涂料混合使涂料雾化，漆雾细化程度取决于从空气帽中心孔与辅助空气孔喷出空气的速度与流量，空气喷出量与涂料喷出量的比值越大，涂料雾化粒子越细。即当涂料喷出量恒定时，空气喷出量越大，涂料雾化越细，漆雾细化程度（漆雾粒子的粒径）取决于空气喷出量与涂料喷出量的比例，这就是喷枪的微粒化特性。外混式喷枪与内混式喷枪都具有这种特性。

微粒化的条件

$$d_0 = (3.6 \times 10^5 / Q_1)^{0.75}$$

式中，d_0 为漆雾粒子平均粒径，mm；Q_1 为空气使用量与涂料喷出量的比值。

喷枪有大小之分，大喷枪空气喷出量大，涂料喷出量也大，小喷枪则相反。在喷涂作业时为使漆雾达到必要的细化程度，必须确定适当的 Q_1 值，尽管大喷枪由于构造决定了空气与涂料的喷出量都比小喷枪大，但大小喷枪的漆雾要达到相同的细化程度，其 Q_1 值应该是近似的。

用同一喷枪喷涂品种不同或黏度不同的涂料，其漆雾细化程度是不相同的。黏度愈高漆雾愈粗，在这种情况下增加空气量或减少涂料喷出量，都能使漆雾变细，这实际上是对空气使用量与涂料喷出量的比值 Q_1 进行调整。在同一喷枪进行这种调整是可能的，即通过提高空气压力，增加空气量，也就是增大了 Q_1 值；另外通过涂料喷出量的调节装置，减少涂料喷出量，同样也是增大了 Q_1 值，有利于漆雾细化。

(2) 喷枪的调整

喷涂作业之前，必须将喷枪调整到最适宜的喷涂条件。也就说根据所采用的涂料品种、被涂物的形状及预计所要达到的质量要求，对喷枪的空气压力、涂料喷出量和喷雾图形幅宽，调整到最适宜的程度。喷枪的空气压力、涂料喷出量、喷雾图形幅宽彼此之间有着密切的关系。

通常提高喷枪空气压力，涂料喷出量就随着增加，但不能超过一定限量（0.6～0.7 MPa），超过一定限量反而会减少涂料喷出量。喷雾图形幅宽随着空气压力的升高虽有所增加，但超过一定限量，喷雾图形的中心部位有变窄直至断开的倾向。反之，空气压力下降，喷雾图形幅度会减小，且中心部位会增厚。压送式喷枪的涂料喷出量与空气压力的关系很小，可以任意调节。

1) 空气压力的调节　喷枪使用的空气压力，各种喷枪都有一个规定范围。空气压力高漆雾粒子细，但漆雾飞散多，涂料损失大，反之，空气压力低，漆雾粒子粗，漆膜表面粗糙，会产生橘纹、针孔等缺陷。喷涂时应根据各种喷枪的特性和被涂物的表面状况，调节好喷枪的空气压力。喷涂时应确保空气压力稳定，避免因压缩空气供应不足而使喷枪的空气压力下降。

2) 涂料喷出量的调节　从喷涂效率考虑，希望涂料喷出量大，但是涂料喷出量受空气量的限制，吸上式和重力式喷枪的涂料喷出量都受这种限制。增加涂料喷出量就必须增加空气量，增加空气量的途径是提高空气压力，然而空气压力升高是有限的。由于增加空气量受到限制，而且涂料喷出量影响漆雾粒子的细度，过多的增加涂料喷出量，必然会使漆雾粒子变粗，影响漆膜表面的平滑性。因此，吸上式和重力式喷枪只能根据不同的涂装条件与对漆雾的细化要求，通过调整阀针，对涂料喷出量进行适当的调整。

压送式喷枪是通过涂料增压罐的压力 0.1～0.2 MPa 调节涂料喷出量，然后再稍加调整喷枪的涂料喷出量调节装置，将涂料喷出量调节到漆雾细化程度合乎涂装的要求。

3) 喷雾图形的调节　喷雾图形的大小被称为喷雾图形的幅宽，对于圆形喷雾图形是指它的直径，对于椭圆形喷雾图形是指椭圆形的长轴。一般涂料喷出量大的喷枪，其喷雾图形也大。通过喷雾图形调节装置可将喷雾图形从圆形调节到椭圆形，椭圆形喷涂应用广泛，主要用于大面积喷涂、圆形喷涂一般应用于较小的被涂物与内表面。椭圆形喷雾图形长轴的两端较薄，喷涂时一定要使前后喷雾图形有一事实上的搭接，确保漆膜厚度均匀一致。

喷雾图形幅宽应根据被涂物的形状进行调整，幅宽过小影响喷涂效率，辐宽过大漆雾飞散多，涂料损失大。经过喷雾图形调节装置，增减空气帽侧面空气孔的空气喷出量，可以调节喷雾图形的幅宽。作横向喷涂时，应将空气帽的侧面空气孔调整到横轴位置，作纵向喷涂时，应将空气帽的侧面空气孔调整到纵轴位置。

(3) 喷涂作业要点

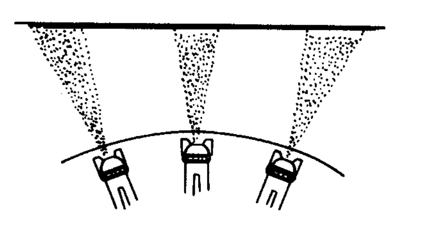
在喷涂作业时，要掌握好喷涂距离、喷枪运行速度、喷雾图形的搭接等要领，才能获得满意的喷涂效果。

1) 喷涂距离　喷涂距离是指喷枪前端与被涂物之间的距离，在一般情况下，使用大型喷枪喷涂时，喷涂距离应为 20～30 cm，使用小型喷枪喷涂时，喷涂距离应为 15～25 cm。喷涂时，喷涂距离保持恒定是确保漆膜厚度均匀一致的重要因素之一。

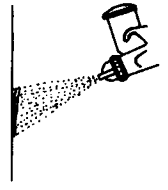
喷涂距离影响漆膜厚度与涂着效率，在同等条件下，距离近漆膜厚、涂着效率高；距离远漆膜薄，涂着效率低。喷涂距离过近，在单位时间内形成的漆膜过厚，易产生流挂；喷涂距离过远，则涂料飞散多，且由于漆雾粒子在大气中运行时间长，稀释剂挥发太多，漆膜表面粗糙，涂料损失也大。

喷涂时喷枪必须与被涂表面垂直，运行时保持平行，才能使喷涂距离恒定。如果喷枪呈圆弧状运行，则喷涂距离在不断变化，所获得漆膜中部与两端将产生明显差别。如果喷枪倾斜，则喷雾图形的上部和下部的漆膜厚度，也将产生明显的差别，如图 4.3-1 所示。

喷涂距离与喷雾图形的幅宽也有密切关系，如果喷枪的运行速度与涂料喷出量保持不变，喷涂距离由近及远逐渐增大，其结果将是喷涂距离近时，喷雾图形幅宽小，漆膜厚；喷涂距离增大时，喷雾图形幅宽大，漆膜薄，如果喷涂距离过大，喷雾图形幅宽也会过大，且会造成漆膜不完整漏底等缺陷。



(a) 喷枪作弧状运动



(b) 喷枪运动时倾斜

图 4.3-1　喷枪运行不当对喷涂距离的影响

2）喷枪运行速度　喷涂作业时，喷枪运行速度要适当，并保持恒定。喷枪的运行速度一般应控制在 30 ~ 60 cm/s 范围内，当运行速度低于 30 cm/s 时，形成的漆膜厚，易产生流挂；当运行速度大于 60 cm/s 时，形成的漆膜薄，易产生漏底的缺陷。被涂物小且表面凹凸不平时，运行速度可慢一点，被涂物大且表面较平整时，可在增加涂料喷出量的前提下，运行速度可快一点。

喷枪的运行速度与漆膜厚度有密切关系，在涂料喷出量恒定时，运行速度 50 cm/s 时的漆膜厚度与 25 cm/s 时的漆膜厚度相差 4 倍，所以，应按照漆膜厚度的要求确定适当的运行速度，并保持恒定，否则，漆膜厚度不会均匀一致。

确定喷枪运行速度，还应考虑涂料的喷出量。在通常情况下对于 1 cm 喷雾图形幅宽的涂料喷出量以 0.2 mL/s 为宜；如果喷雾图形幅宽为 20 cm，则涂料喷出量应为 4 mL/s。由此可见喷雾幅宽不变，而涂料喷出量增加或减少，则喷枪运行速度应随着加快或减慢。同样，如果涂料喷出量不变，喷雾图形幅宽增大或减小，喷枪运行速度也应随着加快或减慢。可见喷枪运行速度受涂料喷出量与喷雾图形幅宽的制约，见表 4.3-8。

表 4.3-8　影响喷枪运行速度的因素

涂料喷出量	喷雾图形幅宽	喷枪运行速度
多	大	快
少	小	慢
多	小	快
少	小	慢

3）喷雾图形的搭接　喷雾图形搭接是指喷涂时，喷雾图形之间的部分重叠。由于喷雾图形中部漆膜较厚，边沿较薄，喷涂时必须使前后喷雾图形相互搭接，才能使漆膜均匀一致。控制相互搭接的宽度，对漆膜厚度的均匀性关系密切。搭接的宽度应视喷雾图形的形状不同而各有差异，椭圆形、橄榄形和圆形三种喷雾图形的平整度是有差别的。一般情况下，按照表 4.3-9 所推荐的搭接宽度进行喷涂，可获得平整的漆膜。

表 4.3-9　喷雾图形的搭接

喷雾图形形状	重叠宽度	搭接间距
椭圆形	1/4	3/4
椭圆形	1/3	2/3
圆形	1/2	1/2

4）涂料的黏度　涂料的黏度也是喷涂作业要注意的问题。涂料黏度影响涂料喷出量，如用同一口径喷嘴喷涂不同黏度的涂料，由于从涂料罐到涂料喷嘴前端这段通道所受的阻力是不相同的，黏度高的涂料所受的阻力大，涂料喷出量少，黏度低的涂料所受的阻力小，涂料喷出量必然相对的要多一些。

涂料的黏度影响漆膜的平整度。涂料黏度对雾化效果有密切关系，如在涂料喷出量相同的情况下，黏度为 20 s 和 40 s 的两种涂料，其漆雾粒子直径相差是很明显的，漆雾粒子直径的差异，将会导致漆膜平整度的差异。

喷涂时应重视涂料黏度。在喷涂前应对涂料进行必要的稀释，将喷涂黏度调整到合适的程度，常用涂料适宜的喷涂黏度见表 4.3-10。另外，由于各种涂料的特性不同，虽经稀释调整喷涂黏度，其喷涂黏度是各不相同的，所以，在确定喷涂条件时，也应考虑涂料黏度这个因素。如用同一口径喷枪，喷涂黏度高的涂料，可将涂料喷出量控制小一点，喷涂黏度低的涂料，相应的可将涂料喷出量调整大一点。

表 4.3-10　通常涂料适宜的喷涂黏度

涂料种类	涂-4 杯黏度/s	标准黏度 /10^{-3} Pa·s
硝基树脂漆和热塑性丙烯酸树脂漆	16 ~ 18	35 ~ 46
氨基醇酸树脂漆和热固性丙烯酸树脂漆	18 ~ 25	46 ~ 78
自干型醇酸树脂漆	25 ~ 30	78 ~ 100

温度会使涂料黏度发生变化，而且这种变化会因稀释率不同而不同，如温度过低会使涂料黏度增高，影响涂料雾化效果，漆膜平整度差；温度过高会使涂料黏度急骤降低，导致漆膜厚度下降。喷涂时应将涂料温度控制在 20 ~ 30℃范围内，同时，也应注意作业环境温度对涂料黏度的影响，并适时调整喷涂条件。

7.3　喷涂作业注意事项、常见缺陷及改进方法

(1) 喷涂作业中对喷涂装置的注意事项

1）防止杂物混入涂料　喷涂前涂料必须过滤，除去涂料中的杂质，不能混入灰尘、结块的涂料。喷涂装置所有涂料通道要保持清洁，避免因前次喷涂后清洗不净的残留物，堵塞喷枪和管路。拆卸和组装时要避黏附灰尘和其他脏物，以免混入涂料影响漆膜外观。

2）防止沾污喷涂装置　喷涂装置完全避免沾污、保持清洁很不容易，但喷涂作业时必须使喷涂装置处于清洁状态。如果喷涂装置黏附有灰尘、废漆等污物，喷涂时将会影响喷涂质量，特别是喷枪枪头，如果黏附有污物，将会影响雾化效果。

3）注意运动部件的磨损　涂料中含有比较多的硬质颜填料，这些硬质材料容易磨损喷涂装置的运动部件，喷涂装置的故障大多由此而产生的。因此，应经常检查运动部件的磨损情况与密封件的密封情况，以便尽早维护或更换。

4）注意稀释剂对管路和密封垫的侵蚀　涂料的稀释对管路和密封垫有侵蚀作用，因此必须采用耐稀释剂侵蚀的管路和密封垫。但是，一般涂料不通过的部位，可以采用不十分耐稀释剂的材料，只是清洗时要避免与稀释剂接触。

5）防止静电火花放电　溶剂型涂料多数是绝缘体，当喷涂作业时涂料大量流动或向容器内大量注入涂料时，涂料与被涂物或容器接触，由于相互急骤摩擦而产生静电荷，这些静电荷集聚在被涂物或容器表面，当接触接地的物品时，则产生火花放电，这是涂装作业引起火灾的原因之一，因此，所有喷涂装置都应有可靠的接地措施。

(2) 喷雾图形产生缺陷的原因及改进方法

喷涂时完好的喷雾图形是获得满意漆膜的关键，径口由于某些喷涂条件不正常，或喷枪出现故障，使喷雾图形产生缺陷。喷雾图形产生缺陷的原因及改进方法见表 4.3-11。



 装

表 4.3-11　喷雾图形产生缺陷的原因及改进方法

现　　象	原　　因	改进方法
喷涂时涂料时有时无	1）空气进入涂料通道 2）涂料罐内涂料不足 3）涂料管接头松动或破损 4）涂料通道堵塞 5）涂料喷嘴损伤或未紧固 6）针阀密封垫破损或松动 7）涂料黏度过高 8）涂料罐的空气孔堵塞	1）防止空气进入涂料通道 2）添加涂料 3）拧紧或更换 4）除去堵塞物 5）更换或拧紧 6）更换或拧紧 7）稀释，适当降低黏度 8）除去堵塞物
喷雾图形不完整	1）空气帽的一侧的侧面空气孔堵塞 2）涂料喷嘴的一内侧黏附污物 3）空气帽中心孔与涂料喷嘴之间的间隙局部堵塞 4）空气帽与涂料喷嘴的接触面局部沾附污物，使空气帽中心孔与涂料喷嘴不同心 5）空气帽中心孔内侧或涂料喷嘴外侧局部损伤	先喷一下，然后将空气帽转动 180°，再喷一下，并对两次喷雾图形进行比较，若喷雾图形相同，则是涂料喷嘴有故障，若不相同，则是空气帽有故障 1）除去堵塞物 2）除去污物 3）除去堵塞物 4）除去污物 5）更换
喷雾图形的一端过宽过浓	1）空气帽中心孔与涂料喷嘴之间的间隙局部黏附污物或干结的涂料 2）空气帽松动 3）空气帽或涂料喷嘴变形	1）除去污物或干结的涂料 2）拧紧空气帽 3）更换空气帽或喷嘴
喷雾图形中部窄、两端宽且浓	1）喷涂空气压力过高 2）涂料黏度过低 3）空气帽侧面空气量过多 4）空气帽中心孔与涂料喷嘴之间的间隙黏附污物或干结的涂料 5）涂料喷出量过小	1）调整喷涂空气压力 2）添加原漆，提高黏度 3）减少侧面空气孔的空气喷出量 4）除去污物或干结的涂料 5）增加涂料喷出量
喷雾图形小	1）喷涂压力过低 2）涂料喷嘴因严重磨损，口径过大 3）空气帽中心孔与涂料喷嘴的间隙过大	1）调整喷涂空气压力 2）更换涂料喷嘴 3）更换空气帽
涂料雾化不良、喷雾图形中部过浓	1）涂料黏度过高 2）涂料喷出量过大 3）喷涂压力过低 4）涂料喷嘴口径过大	1）稀释、降低涂料黏度 2）调节适当的喷出量 3）适当提高喷涂空气压力 4）更换适合的涂料喷嘴

（3）空气喷涂漆膜常见缺陷及改进方法

喷涂作业时由于某些喷涂条件不正常，或作业环境条件差，会使漆膜产生缺陷。空气喷涂漆膜常见缺陷及其改进方法见表 4.3-12。

表 4.3-12　空气喷涂漆膜常见缺陷及改进方法

现　　象	原　　因	改进方法
漆膜泛白	1）喷涂用的压缩空气中有水分 2）稀释剂的低沸点组分过多 3）作业环境湿度过高	1）清除油水分离器中集聚的水分 2）增加稀释剂的高沸点组分 3）降低作业环境的湿度，或停止作业
橘纹	1）涂料黏度过高 2）喷枪运行速度过快 3）压缩空气压力过低，涂料雾化不良 4）喷涂距离过远或过近 5）稀释剂低沸点组分过多，挥发太快，漆膜流平效果差 6）涂料分散搅拌不良	1）添加稀释剂，降低黏度 2）调整喷枪的运行速度 3）提高压缩空气压力 4）调整喷涂距离 5）增加稀释剂的高沸点组分 6）喷涂前将涂料充分搅拌
条痕	1）空气帽或涂料喷嘴被涂料黏污 2）喷雾图形搭接不良 3）压缩空气压力过高 4）喷枪不垂直于被涂物表面	1）清除黏附的涂料 2）调整喷雾图形的搭接宽度 3）降低压缩空气压力 4）保持喷枪对被涂物表面的垂直状态



续表 4.3-12

现象	原因	改进方法
气泡	1）压缩空气中有水分 2）涂料与被涂物表面的温度差太大 3）被涂物表面黏附有油、水、灰尘	1）清除油水分离器集聚的水分，提高分离效果 2）采取措施，缩小温差 3）喷涂前仔细清理被涂物表面
流挂	1）涂料喷出量过多 2）喷涂距离过近 3）喷枪未垂直于被涂物表面	1）减少涂料喷出量 2）调整喷涂距离 3）保持喷枪对被涂物表面的垂直状态
粗糙	1）压缩空气压力过高 2）空气帽或涂料喷嘴对所喷涂料不适应 3）喷涂距离过大	1）降低压缩空气压力 2）更换合适的空气帽或涂料喷嘴 3）缩小喷涂距离

7.4 喷枪的选择

（1）选择喷枪的原则

无论是内混式喷枪还是外混式喷枪选用的主要要素是枪体大小和重量、涂料供给方式、喷嘴口径、空气使用量等四个方面，应根据喷涂作业条件考虑这四个要素选择适当的喷枪。

1）枪体大小和重量　从减轻操作者的劳动强度考虑，希望选用轻小型喷枪。但是，由于小型喷枪的涂料喷出量与空气量都比较小，喷涂速度低，因而喷涂次数多，效率低，不适宜大批量、连续喷涂作业。另外，如果用大型喷枪喷涂小型被涂物或管状被涂物，涂料损失大，漆雾飞散多，也不是适当的。因此，选用喷枪应在满足喷涂作业条件的前提下，考虑喷枪的大小和重量，大型被涂物和大批量连续喷涂作业，可选用大型喷枪，小型被涂物或凹凸不平比较突出的表面喷涂作业，可选用小型喷枪。

2）涂料供给方式　涂料用量少、涂料的颜色更换比较频繁、小批量的各种涂装作业，可选用涂料罐容量为 1 L 以下的重力式喷枪。重力式喷枪不适宜用于仰面喷涂。涂料用量稍大，要求更换涂料颜色，并需进行侧面喷涂的喷涂作业，可选用涂料罐容量为 1 L 的吸上式喷枪。涂料用量大，颜色比较单一的连续喷涂作业，可选用压送式喷枪，涂料供给可选用容量为 10～100 L 的涂料增压罐。如增压罐不能满足要求，可采用涂料泵压送配以循环管路供给涂料，这种压送循环供给方式，不会因涂料供给中断喷涂作业。压送式喷枪如果配置快速换色装置，就能适应在连续喷涂作业时满足频繁换色的要求。压送式喷枪由于枪体不带涂料罐，重量较轻，仰喷、俯喷、侧喷都很方便，它的缺点是清洗较重力式和吸上式喷枪困难，涂料压力与空气压力的平衡调节控制比较复杂，但熟悉后也容易掌握。

3）涂料喷嘴口径　根据涂料喷嘴选择喷枪，应考虑涂料喷嘴口径要适应所要求的涂料喷出量，喷嘴口径越大，涂料喷出量也越大。黏度高的涂料相对的喷出量少，应选用涂料喷嘴口径较大的喷枪。压送式喷枪的涂料喷出量随压送涂料的压力提高而增加，因此，可选用涂料喷嘴较小的喷枪。喷涂底漆以及对漆膜外观要求不高，或漆膜要求较厚时，可选择涂料喷嘴口径较大的喷枪。喷涂面漆时涂料雾化要求高，可选用涂料喷嘴较小的喷枪。喷涂底漆如果黏度较低，也可选择涂料喷嘴口径较小的喷枪。当使用重力式喷枪用高位涂料罐供给涂料时，可选用涂料喷嘴口径较小的喷枪。

4）空气使用（消耗）量　各种喷嘴口径的喷枪空气使用量是不相同的，在压力相同的条件下，喷嘴口径大的空气消耗量大，相应的涂料喷出量也大，喷嘴口径小空气消耗量小，相应的涂料喷出量也小。如果使用大口径喷枪，进行涂料喷出量小的喷涂作业，尽管通过调节可以达到涂料喷出量小的要求，但从结构来看，空气使用量过大是不可取的，因此，要求涂料喷出量小，就应选用空气使用量小的喷枪。另外，压缩空气供给充足，才能确保喷枪的空气使用量稳定，通常空气使用量为 100 L/min 以上时，必须配备功率为 1.5 kW 以上的空气压缩机。

（2）常用喷枪

空气喷涂喷枪品种较多，常用喷枪及其技术参数见表 4.3-13。

表 4.3-13　空气喷涂常用喷枪主要技术参数

型号＼技术参数	涂料供给方式	喷涂空气压力 /MPa	喷涂有效距离 /cm	涂料喷出量 /$L\cdot min^{-1}$	涂料喷嘴口径 /mm	喷枪质量 /kg
PQ-1A	吸上式	0.2～0.3	20	0.12	1.0～1.5	0.5
PQ-1	吸上式	0.28～0.35	25	0.07	1.7	0.45
PQ-2	吸上式	0.45～0.5	26	0.26	2.1	1.2
FPQ-2A	吸上式	0.3～0.4	20	0.36～0.40	1.8～2.4	1.0
64 型	重力式	0.5～0.6	25～30	0.15～0.21	1.2～1.8	0.9
GH-4		0.4～0.5	20～26		2～2.5	0.75

7.5 喷枪的维护与故障处理

（1）喷枪的维护

喷枪使用后应进行清洗维护，使喷枪保持完好状态。

1）喷枪使用后，将清洗溶剂注入涂料罐，像喷漆一样喷出清洗溶剂，将涂料通道清洗干净，保持畅通。

2）空气帽、涂料喷嘴和枪体刷清干净，当发现堵塞现象时，应用硬度不高的针状物疏通，切不可用硬度高的钢针



或其他硬物去疏导，以免损伤涂料喷嘴和空气帽的空气孔。

3）暂停喷涂时，应将喷枪头浸入溶剂中，以防喷枪头沾附的涂料干结，堵塞涂料和空气通道。但不能将喷枪全部浸入溶剂中，以免损伤喷枪各部位的密封垫。

4）喷枪长期不用时，涂料喷嘴、针阀、扳机等活动部件清洗干净后，应涂防锈油脂，防止锈蚀。

5）经常检查喷枪的针阀、空气阀等部件的密封垫，如发现泄漏，应及时维修或更换。

6）拆卸和组装喷枪时，各调节阀芯要保持清洁，不要黏附灰尘和涂料，空气帽和涂料喷嘴不应有任何碰伤和擦伤，喷枪组装后应检查各部位活动部件工作是否正常，扣动扳机开始应只有空气喷出，继续扣紧才应喷出涂料。

（2）喷枪的故障及处理方法

空气喷涂喷枪由于装配不当，或使用时间长，因零部件松动、损伤产生故障，影响正常喷涂，必须及时采取措施消除故障，如表4.3-14所示。

表 4.3-14　喷枪故障及解决方法

故　　障	原　　因	解决方法
涂料喷嘴前端泄漏涂料	1）涂料喷嘴与针阀阀芯的接触面黏附有污物 2）涂料喷嘴或针阀阀芯损伤 3）涂料喷嘴内腔锥形面与针阀阀芯锥形面配合不紧密 4）针阀垫圈过紧，针阀动作不灵活针阀弹簧损坏	1）清洗涂料喷嘴内腔及阀芯 2）更换涂料喷嘴或针阀阀芯 3）配对磨合 4）调整针阀垫圈松紧程度 5）更换弹簧
未扣板机，枪头前端漏气	1）空气阀垫圈过紧 2）空气阀片黏附污物 3）空气阀片或空气阀有损伤 4）空气阀弹簧损坏	1）调整空气阀垫圈松紧程度 2）卸开空气阀除去污物 3）更换空气阀片及空气阀 4）更换空气阀弹簧
扣动扳机后出气不畅	空气通道内黏附有固体物	检查、洗净空气过滤网、空气通道和空气帽的空气孔
针阀垫圈部位泄漏涂料	1）针阀垫圈太松 2）针阀垫圈破损	1）拧紧垫圈 2）更换针阀垫圈

7.6　加热喷涂

涂料加热喷涂的方法，最初是为了提高硝基涂料的固体分，后来，为满足提高涂装质量、缩短涂装作业周期、节省能源减少公害的要求，涂料加热喷涂被广泛应用。

（1）原理与特征

1）加热液体状的涂料　当温度升高时，由于黏性液体内部摩擦减少，黏度随着下降，这是由于构成涂料的分子间热运动增强，分子间的结合键荷降低，形成了黏度低的液体。由于涂料中形成漆膜的组分与稀释剂及配比不同，其黏度的温度特性也是不一样的。

加热喷涂设备的功能是确保涂料雾化所需的适宜黏度保持恒定不变，发挥这种功能的是涂料加热器。涂料喷涂雾化装置使用空气喷涂喷枪，也可以使用无气喷涂喷枪或静电喷涂喷枪。

2）热喷涂的特征

① 可以节省溶剂30%左右，有机溶剂挥发量少，有利于减轻对环境的污染。

② 涂料的固体分提高，可以提高喷涂一道的漆膜厚度，可缩短涂装作业周期。

③ 喷涂黏度稳定，不会受季节气候变化的影响，能确保漆膜厚度均匀一致。

④ 改善了涂料的流平性，能提高漆膜的丰满度与光泽。

（2）空气加热喷涂设备

通常的加热喷涂设备是空气喷涂喷枪配以涂料加热器。涂料加热器的加热方式，有热水加热、蒸汽加热、电加热等。由于电加热方式升温快，温度容易准确控制，所以被广泛采用。

电加热涂料加热器所需功率（kW），可按下式计算确定。

$$\text{加热器功率} = [4.186 \times Y \times c_p \times Q \times (t_2 - t_1)] / (60 \times \eta)$$

式中，Y为涂料密度，g/cm^3；c_p为涂料的比热容，J/（kg·℃），Q为涂料喷出量，L/min；t_1为加热前涂料的温度，℃；t_2为加热后涂料的温度，℃；η为涂料加热器的效率（通常为1.0）。

为了使涂料温度恒定，涂料加热器与喷枪之间必须形成循环通道，采用压送循环涂料供给方式。由于这种压送循环供给涂料的热喷涂装置，所用的喷枪带有两根涂料管，在安装时，要注意不要将涂料输入管与输出管接错。自动喷涂与涂装生产线等连续作业的场合，不采用循环供给方式。

（3）加热喷涂注意事项

1）必须注意涂料对热喷涂的适应性　有些涂料如双组分聚氨酯涂料、水分散热固型涂料，在加温条件下会影响其化学稳定性，喷涂设备条件要求苛刻，所以不适宜采用热喷涂。

2）选择适宜的加热温度　一般热喷涂采用的加热温度为70～75℃，但各种涂料的温度-黏度特性不一样，最好事先测定温度-黏度特性曲线，有助于准确地选择加热温度。

3）注意热喷涂设备的维护与管理　涂料加热器必须安装防爆装置。采用循环方式供给涂料时，应低速循环，以免涂料中所含颜料损坏压送泵，谨防压送泵电动机产生火花引起火灾。经常检查温度控制机构的可靠性，以防温度过高引起事故。

8　高压无气喷涂

高压无气喷涂（简称无气喷涂）是不需要借助压缩空气喷出使涂料雾化，而是给涂料施加高压使涂料喷出时雾化的工艺。

无气喷涂的开发是为了减少涂料的损失、减少对大气的污染、提高涂装作业效率。初期其设备是采用齿轮泵给涂料加压，但压力不高，且涂料在常温下雾化效果不好。为克服这种不足，曾采用涂料预先加热，然后加压喷出的方法，该



法称之为初期的加热无气喷涂。由于整套设备比较大，使用受到限制，没有获得普遍应用。

后来，采用柱塞泵给涂料加压，涂料喷出压力高，雾化效果好，涂料不需要预先加热，操作也比较简便，因而无气喷涂很快进入推广阶段，并被普遍应用。此法称为冷喷型无气喷涂，它喷涂效率高，漆雾飞散少，能获得较厚的漆膜，最适宜对大型被涂物进行大面积喷涂作业。

为适应各种涂装需要，充分发挥无气喷涂的特长，并弥补某些不足之处，无气喷涂设备和喷涂方法有了新的发展。静电无气喷涂就是综合了无气喷涂和静电喷涂两者的特长，既充分发挥了无气喷涂效率高的特点，又发挥了静电喷涂涂着效率高的特点；热喷型无气喷涂能在无气喷涂高固体分和高黏度涂料时，改善雾化效果，提高漆膜的装饰性，又能获得较厚的漆膜；双组分无气喷涂的出现是为适应双组分涂料的喷涂需要；空气辅助无气喷涂综合了空气和无气喷涂的特长，既发挥了空气喷涂雾化效果好，漆雾粒子细的特长，又保留了无气喷涂喷涂效率高的特长，且喷涂压力低，只需一般无气喷涂压力的1/3左右。

总之，从20世纪50年代无气喷涂的开发初期至今，无气喷涂工艺与设备有了改进和新的发展，并能满足各种涂装作业的需要，已在船舶、汽车车辆、桥梁、钢结构件、建筑以及各种机构行业广泛应用，是目前应用最广泛的涂装方法之一。

8.1 无气喷涂的原理与特点

(1) 无气喷涂的原理

无气喷涂的原理是将涂料施加高压（通常为11~25 MPa），使其从涂料喷嘴喷出，当涂料离开涂料喷嘴的瞬间，便以高达100 m/s的速度与空气发生激烈的高速冲撞，使涂料破碎成微粒，在涂料粒子的速度未衰减前，涂料粒子继续向前与空气不断的多次冲撞，涂料粒子不断的被粉碎，使涂料雾化，并黏附在被涂物表面。

(2) 无气喷涂的特点

1) 涂装效率高　无气喷涂的涂装效率比刷涂高10倍以上，比空气喷涂高3倍以上。

2) 对涂料黏度适应范围广　可以喷涂黏度较低的普通涂料，也适应喷涂高黏度涂料，可获得较厚的漆膜，减少喷涂次数。

3) 漆膜质量好　无气喷涂避免了压缩空气中的水分、油滴、灰尘对漆膜所造成的弊病，可以确保漆膜质量。

4) 减少对环境的污染　由于不使用空气雾化，漆雾飞散少，且涂料的喷涂黏度较高，稀释剂用量减少，因而减少了对环境的污染。

5) 调节涂料喷出量和喷雾图形幅宽需更换涂料喷嘴　由于无气喷枪没有涂料喷出量和喷雾图形幅宽调节机构，只有更换涂料喷嘴才能达到调节的目的，所以在喷涂作业过程中不能调节涂料喷出量和喷雾图形幅宽。

8.2 喷涂效率与喷涂工艺

无气喷涂设备的喷涂效率是指喷枪在单位时间内的涂料喷出量，按照一定的漆膜厚度所获得的漆膜面积。例如，喷涂的涂料品种和所要求的厚度相同，采用两种喷涂工艺条件喷涂，一种工艺条件是喷雾图形幅宽为150 mm，涂料喷出量为0.3 L/min；另一种工艺条件是喷雾图形幅宽为250 mm，涂料喷出量为0.8 L/min，两者的喷涂效率差别是很明显的。由此可见无气喷涂设备的效率与喷雾图形幅宽、涂料喷出量等主要工艺条件有密切关系，而这些工艺条件又是由涂料喷嘴口径、涂料压力决定的。

涂料喷嘴每分钟涂料喷出量 q 与喷嘴口径 d、涂料压力 P 和涂料密度 S 有如下关系。

$$q = Kd^2\sqrt{P}/\sqrt{S}$$

式中，K 为比例常数。

由上式可知，喷嘴口径大涂料喷出量大，同时，涂料压力与涂料密度对涂料喷出量也是有影响的。

(1) 涂料喷嘴的选择

涂料喷嘴口径选择的根据是涂料喷出量和喷雾图形幅宽，即所选择的涂料喷嘴要满足所需要的涂料喷出量和喷雾图形幅宽。

1) 根据涂料喷出量选择　设备生产厂对出厂的涂料喷嘴，推荐介绍的涂料喷出量是在特定喷涂条件测试的结果，通常称之为标准喷出量。表4.3-15介绍了喷嘴口径与涂料喷出量的关系，表中编号Z后二位数表示喷嘴口径，A栏所列涂料喷出量是涂料黏度为 750×10^{-3} Pa·s、涂料密度为1 g/cm³、涂料压力为11 MPa条件下的喷出量；B栏所列涂料喷出量是黏度为 $5\,600\times10^{-3}$ Pa·s的喷出量。

表4.3-15　涂料喷嘴口径与涂料喷出量

涂料喷嘴编号	等效口径/mm	涂料喷出量/L·min⁻¹	
		A	B
163-Z07	0.18	0.15	
163-Z09	0.23	0.27	
163-Z11	0.28	0.42	
163-Z13	0.33	0.61	
163-Z15	0.38	0.880	
162-Z17	0.43	1.02	
163-Z19	0.48	1.29	
163-Z21	0.53	1.59	
163-Z23	0.59	1.89	
163-Z25	0.64	2.27	
163-Z27	0.69	2.65	
163-Z29	0.74	3.07	0.90
163-Z31	0.79	3.52	1.10
163-Z33	0.84	3.98	1.40
163-Z35	0.89	4.50	1.70
163-Z37	0.94	5.00	2.10
163-Z39	0.99	5.60	2.50
163-Z41	1.04	6.20	3.00
163-Z43	1.09	6.80	3.60
163-Z45	1.14	7.50	4.40
163-Z47	1.20	8.15	5.10
163-Z49	1.25	8.85	6.00
163-Z51	1.30	9.70	7.20
163-Z53	1.35	10.35	8.00
163-Z55	1.40	11.30	9.30

注：1. 摘自美国格雷科公司。
2. 喷嘴生产厂推荐的涂料喷出量也称标准喷出量。
3. Z表示喷雾图形幅宽的编号。

涂料黏度对涂料喷出量有一定影响，但黏度在40~100 10^{-1} Pa·s范围内的影响不明显，只是黏度比较高时，对涂料喷出量的影响明显。因此一般涂料可按照A栏所列涂料喷出量选用喷嘴口径，黏度特别高时如汽车车身隔声涂料，可按B栏所列涂料喷出量选用喷嘴口径。准确地选用喷嘴，最好按照所采用的涂料通过喷涂试验确定口径。

2) 根据喷雾图形幅宽选择　无气喷涂与空气喷涂不同，调整喷雾图形幅宽通常必须更换涂料喷嘴。表4.3-16介绍了涂料喷嘴编号与喷雾图形幅宽的对应关系，表中××前一

位数是喷雾图形幅宽的编号，所列喷雾图形幅宽是制造厂在特定的喷涂距离，即喷涂距离为 300 mm 喷涂时的喷雾图形幅宽，称之为标准的喷雾图形幅宽。

表 4.3-16　涂料喷嘴编号与喷雾图形幅宽

涂料喷嘴编号	喷雾图形幅宽/mm
163－1××	50～100
163－2××	100～150
163－3××	150～200
163－4××	200～250
164－5××	250～330
164－6××	310～360
164－7××	360～410
164－8××	410～460
165－9××	460～510

注：1. 摘自美国格雷科公司。
　　2. ××表示喷嘴的等效口径（1/1 000 in）。

喷雾图形幅宽受涂料品种的影响，即喷涂距离会因涂料品种的不同而有所变化，喷涂距离改变自然会导致喷雾图形幅宽的改变，这种情况在实际喷涂作业时是经常会发生的，即实际喷涂作业时的喷雾图形幅宽，常常会与喷嘴的标准喷雾图形幅宽不一致。因此，标准喷雾图形幅宽只能作为选择喷嘴的参考。

（2）涂料密度与涂料黏度对涂料喷出量的影响

无气喷涂设备制造厂对出厂的涂料喷嘴的标准涂料喷出量，往往与实际喷涂涂料喷出量有差异，这是由于实际喷涂作业的喷涂条件往往与制造厂测定标准涂料喷出量的特定条件不相同，如涂料的密度、涂料的压力均有差异。通常可根据涂料密度与压力修正实际涂料喷出量。

1）涂料密度对涂料喷出量的影响　首先，按照制造厂的产品样本，如表 4.3-15，查出涂料喷嘴的标准涂料喷出量 q，然后按下式计算实际涂料喷出量。

$$Q = q \times 1/\sqrt{S}$$

式中，Q 为实际涂料喷出量；q 为标准涂料喷出量；$1/\sqrt{S}$ 为密度修正系数；S 为涂料密度。

密度修正系数可查表 4.3-17。从表列修正系数可以看出，实际喷涂所用涂料的密度如果比标准涂料的密度大，则实际涂料喷出量小于标准涂料喷出量，反之，则实际涂料喷出量大于标准涂料喷出量。

表 4.3-17　涂料密度修正系数①

密度 /$g \cdot cm^{-3}$	修正系数	密度 /$g \cdot cm^{-3}$	修正系数
3.0	0.58	1.5	0.82
2.8	0.59	1.4	0.85
2.5	0.63	1.3	0.88
2.2	0.67	1.2	0.91
2.0	0.71	1.1	0.95
1.9	0.73	1.0②	1.00
1.8	0.75	0.9	1.05
1.7	0.77	0.8	1.12
1.6	0.79	0.7	1.19

①　摘自美国格雷科公司。
②　标准涂料的密度为 1 g/cm^3。

2）喷涂压力对涂料喷出量的影响　首先按照制造厂的产品样本，如表 4.3-15，查出涂料喷嘴的标准涂料喷出量 q_0 及其喷涂压力 P_0，然后按下式计算实际涂料喷出量。

$$Q = q_0 \times \sqrt{P/P_0}$$

式中，Q 为实际涂料喷出量；$\sqrt{P/P_0}$ 为压力修正系数；P 为实际喷涂压力；P_0 为标准涂料喷出量的喷涂压力。

压力修正系数可查表 4.3-18。从表 4.3-18 可看出提高压力，可以增加涂料喷出量，但涂料压力要控制适当，不适当地依靠提高压力增加涂料喷出量是不可取的。如将压力提高 44%，而涂料喷出量却只增加 20%，而且过高的提高压力，必然造成设备的早期磨损，影响设备的使用寿命。

虽然按照涂料密度与涂料压力可以计算实际涂料喷出量，但最好是通过喷涂实测确定使用条件下的实际涂料喷出量。

表 4.3-18　压力修正系数①

压力/MPa	修正系数	压力/MPa	修正系数
21	1.38	12	1.05
20	1.34	11②	1.00
19	1.31	10	0.95
18	1.28	9	0.90
17	1.24	8	0.85
16	1.21	7	0.80
15	1.17	6	0.74
14	1.13	5	0.67
13	1.09	4	0.60

①　摘自美国格雷科公司。
②　标准涂料喷出量的喷涂压力为 11 MPa。

（3）喷涂设备的压力损失

涂料压力是重要的喷涂工艺条件。涂料输送管道内的压力损失及其他压力损失，将会影响涂料压力，显然也会影响涂料喷出量和喷涂效率。

确定所需要的涂料压力，必须考虑无气喷涂设备的压力损失。喷涂所需要的涂料压力加涂料输送管道及其他压力损失之和，才是对高压泵所要求的喷出压力，并按照这个所要求的喷出压力与对涂料喷出量的要求选用高压泵，而且所选用的高压泵除满足要求外，还应留有余量。选择高压泵不仅只参照制造厂所推荐的压力比和最大涂料喷出量，还应参照高压泵的特性曲线。

1）涂料输送管道内的压力损失　涂料输送管道内的压力损失，在一般情况下往往忽略不计，但当涂料黏度比较大、管道比较长、涂料喷出量比较大时，不可忽略不计，必须测算较准确的压力损失，以便准确地控制喷涂工艺条件。

无气喷涂涂料输送管道内的流体通常被认为是雷诺数（区别层流与紊流的常数）小的层流状态，其压力损失可按照下列 Hagen－Poiseuille 公式计算，也可采用实际测量的方法。

$$\Delta p = 128\mu LQ/\pi d^4$$

式中，Δp 为压力损失，MPa；L 为管道长度，m；μ 为涂料黏度，10^{-1} Pa·s；Q 为流量，L/min；D 为管道直径，mm。

2）其他压力损失　喷枪与高压泵所处的高度差也会产生压力损失。如果两者所处的高度相差不大，可以忽略不计。当喷枪所处的位置比高压泵所处的位置高，而且相差比较大时，就必须重视压送高度所消耗的压力，即压送高度所产生的压力损失。按下列公式计算压力损失。

$$P = HS/10$$

式中，P 为压送高度所需压力，MPa；H 为压送高度，m；S 为涂料密度，g/cm^3。

喷枪自身的压力损失通常忽略不计，但当大量喷涂高黏度涂料时，就应该引起重视，应在设备制造厂通过喷涂试验确认其压力损失。

（4）常用涂料喷嘴

每一个喷嘴的涂料喷出量和喷雾图形幅宽都有一个固定的范围，如果要改变就必需更换喷嘴，因此，喷嘴的型号规格很多，以适应不同需要。在实际涂装作业中主要是采用标准型喷嘴，标准型喷嘴各制造厂都生产很多型号，如美国格雷科公司生产的标准型喷嘴就有 123 个不同的型号。但是，实际常用的并不多，常用的标准型喷嘴见表 4.3-19。

表 4.3-19　常用标准型喷嘴

中国长江机械厂			美国格雷科公司				日本旭大限产业株式会社			
喷嘴编号	涂料喷出量 /L·min^{-1}	喷雾图形幅宽 /mm	喷嘴编号	等效口径 /mm	涂料喷出量 /L·min^{-1}	喷雾图形幅宽 /mm	喷嘴编号	等效口径 /mm	涂料喷出量 /L·min^{-1}	喷雾图形幅宽 /mm
002 - 10	0.20	100	163 - 207	0.18	0.15	100 ~ 150	03C05	0.19	0.19	100 ~ 150
003 - 15	0.30	150	163 - 309	0.23	0.27	150 ~ 200	04C07	0.23	0.26	150 ~ 200
004 - 15	0.40	150	163 - 311	0.28	0.43	150 ~ 200	07C07	0.28	0.44	150 ~ 200
004 - 20	0.40	200	163 - 411	0.28	0.43	150 ~ 200	07C09	0.28	0.44	200 ~ 250
006 - 20	0.60	200	163 - 413	0.33	0.61	200 ~ 250	09C09	0.32	0.58	200 ~ 250
008 - 20	0.80	200	163 - 415	0.38	0.80	200 ~ 250	12C09	0.36	0.79	200 ~ 250
011 - 20	1.10	200	163 - 417	0.43	1.02	200 ~ 250	16C09	0.43	1.02	200 ~ 250
006 - 20	0.60	250	163 - 513	0.33	0.61	200 ~ 250	09C11	0.32	0.58	250 ~ 310
008 - 20	0.80	250	163 - 515	0.38	0.80	250 ~ 310	12C11	0.36	0.76	250 ~ 310
011 - 20	1.10	250	163 - 517	0.43	1.02	250 ~ 310	16C11	0.43	1.02	250 ~ 310
014 - 25	1.40	250	163 - 519	0.48	1.29	250 ~ 310	20C11	0.48	1.29	250 ~ 310
017 - 25	1.70	250	163 - 521	0.53	1.59	250 ~ 310	25C11	0.54	1.54	250 ~ 310
008 - 30	0.80	300	163 - 615	0.38	0.80	310 ~ 360	12C13	0.36	0.76	310 ~ 360
011 - 30	1.10	300	163 - 617	0.43	1.02	310 ~ 360	16C13	0.43	1.02	310 ~ 360
014 - 30	1.40	300	163 - 619	0.48	1.29	310 ~ 360	20C13	0.48	1.29	310 ~ 360
017 - 30	1.70	300	163 - 621	0.53	1.59	310 ~ 360	25C13	0.54	1.54	310 ~ 360
020 - 30	2.00	300	163 - 623	0.59	1.89	310 ~ 360	30C13	0.59	1.93	310 ~ 360
023 - 30	2.30	300	163 - 625	0.64	2.27	310 ~ 360	40C13	0.68	2.57	310 ~ 360
011 - 35	1.10	350	163 - 717	0.43	1.02	360 ~ 410	16C15	0.43	1.02	360 ~ 410
014 - 35	1.40	350	163 - 719	0.48	1.29	360 ~ 410	20C15	0.48	1.29	360 ~ 410
017 - 35	1.70	350	163 - 721	0.53	1.59	360 ~ 410	25C15	0.54	1.54	360 ~ 410
020 - 35	2.00	350	163 - 723	0.59	1.89	360 ~ 410	30C15	0.59	1.93	360 ~ 410
023 - 35	2.30	350	163 - 725	0.64	2.27	360 ~ 410	40C15	0.68	2.57	360 ~ 410

（5）常用涂料无气喷涂工艺条件

无气喷涂适应各种涂料，但在喷涂之前，应根据各种涂料的特性与涂装要求，除选择合适的无气喷涂设备外，最关键的是合理选择涂料喷嘴口径、涂料压力等喷涂工艺条件。通常喷涂漆膜较薄的涂料，应选择口径小的喷嘴，喷涂漆膜较厚的涂料，应选择口径大的喷嘴；被涂物小应选择喷雾图形幅宽小的喷嘴，被涂物大应选择喷雾图形幅宽大的喷嘴。常用涂料无气喷涂工艺条件见表 4.3-20。

表 4.3-20　通常涂料无气喷涂工艺条件

涂料品种	喷嘴等效口径 /mm	涂料喷出量 /L·min^{-1}	喷雾图形幅宽 /mm	涂料黏度（福特杯-4）/s	涂料压力 /MPa
磷化底漆	0.28 ~ 0.38	0.42 ~ 0.80	200 ~ 360	10 ~ 20	8 ~ 12
油性氧化铅防锈底漆	0.38 ~ 0.43	0.8 ~ 1.02	200 ~ 310	30 ~ 90	10 ~ 14



续表 4.3-20

涂料品种	喷嘴等效口径 /mm	涂料喷出量 /L·min⁻¹	喷雾图形幅宽 /mm	涂料黏度（福特杯-4）/s	涂料压力 /MPa
油性红丹底漆	0.33～0.43	0.61～1.02	200～360		11
胺固化环氧树脂富锌底漆	0.43～0.48	1.02～1.29	250～410	12～15	10～14
烷基硅酸盐富锌底漆	0.43～0.48	1.02～1.29	250～410	10～12	10～14
烷基硅酸盐厚膜富锌底漆	0.43～0.48	1.02～1.29	250～410	12～15	10～14
云母氧化铁酚醛树脂漆	0.43～0.48	1.02～1.29	250～410	30～70	10～14
丙烯酸改性醇酸树脂漆	0.33～0.38	0.61～0.80	200～310	30～80	10～14
长油醇酸树脂面漆	0.33～0.38	0.61～0.80	200～310	30～80	12～14
厚膜乙烯树脂漆	0.38～0.48	0.80～1.29	250～360		12～15
聚氨酯树脂面漆	0.33～0.38	0.61～0.80	250～310	30～50	11～15
氯化橡胶底漆	0.33～0.38	0.61～0.80	250～360	30～70	12～15
氯化橡胶面漆	0.33～0.38	0.61～0.80	250～360	30～70	12～15
聚酰胺固化环氧树脂底漆	0.38～0.43	0.80～1.02	250～360	50～90	12～15
聚酰胺固化环氧树脂面漆	0.33～0.38	0.61～0.80	250～360	30～50	12～15
胺固化煤焦油沥青环氧树脂漆	0.48～0.64		310～360		12～18
异氰酸固化煤焦油沥青环氧树脂漆	0.48～0.64	1.29～2.27	310～360		12～18

8.3 新型无气喷涂设备

涂料品种发展很快，新的涂料品种的出现，促进了涂装设备的发展。无气喷涂设备也不例外，为适应新型涂料的喷涂需要和改善无气喷涂设备的某些性能，不断地研制了许多新型的专用的无气喷涂设备。如高压泵采用不锈钢制造的水性涂料专用无气喷涂设备、配备有加热装置的高黏度涂料专用无气喷涂设备等。现着重介绍双组分无气喷涂设备、空气-无气复合喷涂设备和富锌涂料专用无气喷涂设备。

(1) 双组分无气喷涂设备

双组分（多组分）涂料如胺固化环氧树脂涂料、聚氨酯涂料和双组分聚酯涂料，由于具有较优异的防护性能，日益被广泛应用。但这类涂料的两组分混合后必须在规定时间内用完，否则，就会固化凝结，因此，采用通常的涂覆方法很不方便。双组分无气喷涂设备是涂料两组分的混合与喷涂同步进行的，适用于喷涂双组分涂料。

1）设备构成与混合方式　双组分无气喷涂设备按照涂料混合方式，分为内混式和外混式两大类型，应用较广泛的是内混式。

① 内混式双组分无气喷涂设备的构成内混式双组分无气喷涂设备是按照两组分的重量比换算成容积比，经双组分泵将主剂和固化剂压送至混合器内进行混合，然后由喷枪喷出。

内混式双组分无气喷涂设备适宜的双组分涂料混合比是（1:1）～（1:5），在这个范围内按照双组分涂料的配比要求进行调整控制。

② 内混式的混合原理。内混式涂料是在混合器内混合，混合器的主要机构为一导管，导管内装有一定数量的液流分割器。液流分割器是由板材扭转180°成螺旋状而构成，且分为向左向右扭转的两种，两种分割器交替排列固定在导管内，分割器在液流混合时处于静止状态，所以，这种混合器又称静态混合器。

混合器能使液流混合是由于液流分割器具有分割作用、变向作用和转移作用。当液流通过导管时，不断地被分割器分割，导管中分割器数量 n 决定分割效果，即分割数 $S=2^n$，分割效果随分割器的增加而增加；由于向左和向右扭转的两种分割器，在导管内是交替排列的，能使液流不停的改变流向；由于分割器呈螺旋状，能将贴近管壁的液流沿着扭曲面向导管的中心部位转移，同样也能将导管中心部位的液流向管壁转移，如此反复不停地转移导管内液流的位置。总之，流体在导管内不断地被分割、变向、转移，而使主剂与固化剂得到充分的混合。

③ 外混式双组分无气喷涂设备。外混式双组分无气喷涂设备的混合方式是主剂与固化剂分别由各自的喷嘴喷出后，在雾化的过程中混合。这种混合方式的无气喷涂设备适宜的双组分涂料混合比为（1:20）～（1:100）。

2）喷涂操作注意事项　双组分无气喷涂设备的使用操作与一般无气喷涂设备相比，主要应注意以下事项。

① 双组分涂料的正确配比是确保喷涂质量的关键，一定要在喷涂作业之前，按照双组分涂料所要求的质量比，并根据涂料两组分各自的密度，调整好两组分的压送容积比。

② 喷涂作业过程中长时间停机，应将混合器的主剂与固化剂控制阀关闭，打开清洗溶剂控制阀，卸下喷嘴清洗干净，并起动清洗泵，将混合剂清洗干净，以防残留在混合器内的双组分涂料固化。

③ 喷涂作业终了，应将高压泵、混合器、涂料输送管道和喷枪中的残留涂料清除，并清洗干净。

(2) 空气辅助无气喷涂设备



空气辅助无气喷涂设备集中了无气喷涂和空气喷涂的特点，一方面像无气喷涂一样，可以喷涂黏度较高的涂料，喷涂效率高，能获得较厚的漆膜；另一方面像空气喷涂一样，雾化效果好，漆膜装饰性好，且抑制了漆雾的飞散，节省涂料，改善喷涂作业环境。

1）构造与性能　这种喷涂设备所用的喷枪，其涂料喷嘴与无气喷涂喷枪的喷嘴相同，同时也与空气喷枪一样设有空气帽和喷雾图形调节装置。当涂料在低压（与一般的无气喷涂相比）条件下被压送从涂料喷嘴喷出时，借助从空气帽喷出的雾化空气流，促进漆雾细化，并通过高速喷雾图形调整空气，调节喷雾图形的幅宽。这两股空气流还具有包围漆雾的功能，防止漆雾飞散。

2）主要特点

① 喷涂压力低。无气喷涂涂料压力通常都在 10 MPa 以上，空气辅助无气喷涂涂料压力为 4～6 MPa，能延长高压泵和喷枪的使用寿命，还可以降低涂料输送管道的耐压强度要求。

② 雾化效果好。无气喷涂漆雾粒子为 120 μm，空气喷涂漆雾粒径为 80 μm，而空气-无气喷涂漆雾粒径为 70 μm，由于漆雾粒子细，可以提高漆膜的装饰性。

③ 涂着效率高。由于空气-无气复合喷涂漆雾飞散少，因而涂着效率高。喷涂平板状的被涂物时，空气辅助无气喷涂的涂着效率可达 75%，无气喷涂为 60%，空气喷涂为 35%。

④ 喷雾图形可任意调整。空气辅助无气喷涂所用的喷枪设有喷雾图形调节装置，可以根据被涂物的形状任意调整喷雾图形幅宽。无气喷涂所用喷枪没有喷雾图形调节装置，不能任意调节，必须借助更换涂料喷嘴调整喷雾图形幅宽。

8.4　富锌涂料无气喷涂设备

富锌涂料具有优异的防腐性能和耐候性，在海洋和工业环境等严酷环境条件下广泛应用，且防护寿命长。这种涂料沉淀速度快，易结块，容易堵塞喷涂系统，且由于锌粉在涂料中含量高，极易损坏高压泵等压送机构，所以通常的无气喷涂设备无法喷涂。

（1）设备构造

富锌涂料无气喷涂设备的构造，与一般无气喷涂设备相似，但为了适应富锌涂料的喷涂，设备的构造有如下的特点。

1）高压泵的加压活塞与连杆的运动速度较缓慢，并配备有专用的搅拌装置，可有效地减少涂料沉淀和结块。

2）为了提高设备的耐磨性，高压泵等压送机构都采用特殊的耐磨材料制造，并配备专用喷枪、喷嘴和高压软管。还由于高压泵的加压活塞与连杆的运动速度较缓慢，而降低压送机构的磨损。

3）涂料喷出量大，压缩空气进气管与涂料输送管的口径都比通常大。

4）高压泵的加压活塞系统与高压柱塞系统设计成分体式，便于清洗、保养和更换易损件。

（2）操作与维护

富锌涂料无气喷涂设备的操作与维护，也与通常的无气喷涂设备有所不同。

1）驱动空气压力≥0.4 MPa，通常的无气喷涂设备最低进气压力≥0.3 MPa；涂料输送管道长不能超过 50 m，通常无气喷涂要长达 100 m 以上。

2）喷涂过程中应不停地搅拌涂料，以防沉淀结块。

3）由于富锌涂料易结块，特别是厚膜型无机富锌涂料，应在连续喷一段时间后进行停机清理。

8.5　无气喷涂设备的选用与维护

（1）无气喷涂设备的选用

选用原则为：无气喷涂设备按照驱动方式、压力比、涂料喷出量等区分，有很多型号，选用时应根据所用涂料的特性、被涂物的状况与生产批量、所具备的动力源等三个主要因素，选用适当的型号。

1）根据涂料的特性选用　选用设备型号对涂料的特性首先应考虑涂料黏度。一般涂料的黏度都比较低，差别不是很大，许多型号的无气喷涂设备都能适应。但是，有些高黏度的、难于雾化的涂料就必须选用压力比高的型号，或选用加热无气喷涂设备。其次，特殊涂料不适宜选用一般无气喷涂设备，如双组分涂料、富锌涂料、水性涂料等，必须选用特殊的专用型号。

2）根据被涂物的状况与生产批量选用　被涂物的状况与生产批量是选用设备型号的主要根据，如果选用的型号不当，就可能因喷涂效率低满足不了生产的需要，也可能因喷涂效率超过了涂装生产的需要，而不能充分发挥设备的作用。因此，被涂物小或批量小，如小型金属制品、钢构架等，一般应选用涂料喷出量较小的型号；被涂物比较大且批量大，如桥梁、船舶、汽车涂装连续生产线等，可选用涂料喷出量大的型号。关于喷涂设备小型大型之分，并没有一个严格的划分界限，通常涂料喷出量小于 2 L/min 为小型，2～10 L/min 为中型，大于 10 L/min 为大型。

3）根据所具备的动力源选用　选用时还应考虑动力源。一般喷涂作业场所都有压缩空气动力源，都应选用气动无气喷涂设备。如果喷涂作业场所没有压缩空气动力源，而有电源，可选用电动无气喷涂设备，如果喷涂作业场所压缩空气动力源与电源两者都没有，可选用引擎驱动的无气喷涂设备。

以上是选用设备应该考虑的几个主要因素，但在选用时应该综合衡量，既要满足喷涂所要求的压力比、涂料喷出量等技术参数，又要使喷涂效率符合涂装生产的需要，达到合理的经济效益。

（2）无气喷涂设备使用与维护

1）无气喷涂设备使用与维护

① 喷涂作业所采用的压力应低于设备所容许的最高压力，应尽可能选用低压，以免漆雾过多的飞散和易损件过早损坏。

② 作业开始空载运转或清洗时应采用低压，若压力过高，运动部件和密封垫易过早损坏。

③ 用压缩空气作动力源，切忌压缩空气混入水分，防止驱动部件生锈，损坏气缸。

④ 涂料中不能混入灰尘和异物，确保涂料喷嘴畅通，避免堵塞，涂料在使用前最好要过滤。

⑤ 每天喷涂作业完毕后，或更换涂料品时，应清除喷涂设备和输送管道内的残存涂料，每天最好限用一种涂料。

⑥ 喷涂终了时，喷嘴与过滤网必须清洗干净，以免残存涂料干结固化，堵塞喷嘴。在停喷的间隙最好将喷嘴卸下，浸泡在溶剂中。

⑦ 高压泵的密封衬垫与气门等易损件，应经常检查及时发现隐患，如有损伤应及时更换。

⑧ 涂料输送管道尽可能的不要极端弯曲，以免导致不必要的压力损失。弯曲半径太小，也会影响管道的使用寿命。

⑨ 清洗时不要用喷枪喷射溶剂，溶剂雾化后极易引起爆炸火灾事故，且有害人体健康。

⑩ 气动高压泵噪声很高，排气管应设置消声器，尽量降低噪声。



⑪ 无气喷涂涂料压力很高，喷涂时要特别当心，不要射向人体，以免造成伤害。

⑫ 无气喷涂设备与涂料输送管道必须接地。涂料从喷枪高速喷出，会自然地产生静电，且聚集在喷涂设备与被涂物表面，因此，必须采取接地措施，消除静电，避免发生火花放电造成火灾。

2）无气喷涂设备使用故障及排除措施　无气喷涂设备使用时应经常检查设备运转情况，及时发现故障，并采取适当的排除措施。使用时常见的故障及排除措施见表 4.3-21。

表 4.3-21　无气喷涂设备常见故障及排除措施

常见故障	产生原因	排除故障
涂料喷出压力波动大	1）压缩空气通道不畅，压缩空气流量不足，压力低（或电压、油压低） 2）柱塞泵衬垫磨损，或球阀泄漏，或蓄压过滤器堵塞 3）喷嘴口径过大，或喷嘴黏附有污物 4）涂料输送管道过长或管径太小 5）涂料黏度过高	1）疏通压缩空气管道、阀门（或提高油压，或对电源采取稳压措施） 2）更换衬垫或球阀，清理蓄压过滤器 3）更换合适口径的喷嘴，或清理喷嘴所黏附的污物 4）缩短涂料输送管的长度，或改用管径较大的输送管 5）适当添加稀释剂，降低涂料黏度
涂料喷出雾化不良或未雾化	1）输入的压缩空气压力过低，致使涂料的喷出压力达不到雾化要求 2）喷枪内的过滤网堵塞 3）涂料黏度过高	1）调整调压阀，提高输入的压缩空气的压力 2）清理喷枪内的过滤网，除去堵塞物 3）适当增加稀释剂，降低涂料黏度
涂料喷出压力低	1）高压泵增压的压力比达不到要求 2）高压泵的高压部位有泄漏 3）涂料输送通道不畅	1）调整调压阀，提高压缩空气输入压力，或更换气缸磨损件 2）检查柱塞泵的球阀、衬垫是否磨损，涂料输送通道连接处是否严实，并及时更换 3）清理涂料输送管道和有关的过滤器与阀门
涂料不喷出或喷出量少	1）喷枪内的过滤网的网眼过大或过滤网破损，致使喷嘴堵塞 2）吸漆器的过滤网堵塞或吸漆管不畅 3）柱塞泵衬垫磨损或球阀失灵 4）涂料的固体分分散不良，或涂料中混有异物，且过滤不充分	1）更换过滤网 2）清理吸漆器的过滤网和吸漆管，除去堵塞物 3）更换柱塞泵衬垫，清理球阀 4）涂料使用前充分搅拌、过滤
喷雾图形不正常	1）喷嘴选用不适当，造成喷雾图形过窄 2）喷嘴磨损，致使喷雾图形变形，或出现横向断开条纹 3）喷嘴过大，或涂料喷出压力降低，造成喷雾图形出现横断开条纹，或喷雾图形时宽时窄	1）更换合适的喷嘴 2）更换喷嘴 3）更换合适的喷嘴，或检修高压泵增压系统

9　辊涂法

9.1　基本原理

辊涂是以转辊作涂料的载体，涂料在转辊表面形成一定厚度的湿膜，然后借助转辊在转动过程中与被涂物接触，将涂料涂覆在被涂物的表面。辊涂适用于平面状的被涂物，广泛应用于金属板、胶合板、布与纸的涂装，特别适用于金属卷材涂装。

辊涂通常采用烘烤型涂料，常温干燥型涂料也可以用于辊涂，适用于辊涂的有溶剂型涂料、水性涂料和塑料溶剂涂料。常用的涂料品种有聚酯涂料、醇酸树脂涂料、环氧树脂涂料、丙烯酸树脂涂料、乙烯基树脂涂料、聚氯乙烯塑料溶胶、含氟树脂涂料等。辊涂要求涂料具有良好的流平性、湿润性和附着力，有一定的硬度、柔韧性和耐磨性，并具有良好的耐候性与抗污染性，最好能在较短时间内可以烘烤固化成膜。

辊涂的特点见表 4.3-22。

表 4.3-22　辊涂的特点

优　　点	缺　　点
1）高速自动化作业，涂装速度快，生产效率高，生产速度一般为 100 m/min 左右，最高可达 244 m/min 2）不产生漆雾，没有漆雾飞溅，涂着效率接近 100% 3）低黏度和高黏度的涂料都适应，可以进行 3～5 μm 的薄膜到 300～500 μm 的厚膜各种膜厚的涂装。可以较准确地控制漆膜厚度，且厚度均匀一致 4）正面和背面可以同时涂装	1）只适应平面涂装，不适应其他形状的被涂物 2）由于辊涂机采用统一的涂料循环输送、回收系统，涂料的投入量大，所以不适宜多品种的小批量生产 3）涂装工艺条件如控制不当，漆膜易产生辊痕 4）由于涂料是在转辊表面以湿膜形式转移至被涂物表面，溶剂挥发快，辊涂过程中涂料的黏度容易产生变化



9.2 辊涂工艺

辊涂机转辊的材质、组合、转动方向、转辊之间的间隙与周速比、涂料供给方式等，对涂膜厚度、涂膜外观、涂装速度有着密切的关系，必须选择适当。

(1) 辊涂工艺要点

1) 供料方式与涂料消耗量相适应　辊涂机的供料方式有底部供料与顶部供料之分，两者所适应的涂料消耗量范围是不相同的。

底部供料方式是在取料辊的下面设有一涂料盘、取料辊部分浸渍在涂料中，辊涂时涂料润湿并黏附在取料辊的表面，随着取料辊在涂料盘中转动，不断地从涂料盘中获取涂料。这种供料方式在进行厚膜或高速涂装时，因涂料消耗量大，容易产生供料不足，使涂膜出现厚度不匀或漏涂的缺陷。高黏度涂料由于润湿性差，涂料黏度越高，取料辊在涂料盘中沾取涂料越困难，也越容易导致供料不足，不能满足涂料消耗量的要求。

顶部供料方式中涂料是经涂料泵喷淋到取料辊的上部，然后借助涂料自身的重力，自上而下的在取料辊表面流展。这种供料方式涂料的润湿、黏附作用不是取料辊获取涂料的主要因素，只要根据涂料消耗量，调整涂料泵的输送量，就不会出现供料不足的问题，因此，顶部供料方式比底部供料方式所适应的涂料消耗范围宽。

2) 涂膜厚度的控制　辊涂的涂膜厚度主要通过调整取料辊与涂覆辊（或调节辊与取料辊）之间的间隙与周速比进行控制。

同向辊涂机由于转辊转动方向相同，调整转辊之间的间隙，涂膜厚度随间隙的增大而增厚。但这类辊涂机只适用于低黏度涂料，其膜厚的调整控制范围在 20 μm 以内。

逆向辊涂机，由于取料辊与涂覆辊系同向转动，通过调整它们之间的间隙控制涂膜厚度，涂膜厚度随间隙增大而增厚。同样调整取料辊/涂覆辊的周速比也能调整涂膜厚度，周速比增大，涂料的涂覆量增加，涂膜厚度随着增厚。这种调整钢制转辊（取料辊）与橡胶转辊（涂覆辊）之间的间隙控制涂膜厚度的方法，必须根据涂料黏度 [$(1\sim5)\times10^{-1}$ Pa·s] 决定涂膜厚度的控制范围，黏度低的涂料涂厚膜困难，高黏度涂料涂膜厚度会偏高，实际的涂膜厚度控制范围是 1~70 μm（湿膜厚度）。

全逆向辊涂机，适应于高黏度（5×10^{-1} Pa·s 以上）涂料、进行 50 μm 以上的厚膜涂装。这种辊涂机是通过调整低速逆向转动的调节辊控制取料辊上的湿膜厚度，涂膜厚度随着它们之间的间隙增大而增厚。这种全逆向辊涂机即使流平性不好的触变型涂料也能获得平滑的涂膜。取料辊与涂覆辊两者都是钢质的，涂膜厚度的控制比较容易，如果其中之一为橡胶辊，在涂装作业时，要注意橡胶辊的溶胀、磨损等变化情况，经常检查涂膜厚度、并及时进行调整。

3) 涂覆效果　为使涂覆辊上的湿涂膜涂覆（转移）到被涂卷材（或板材）表面，并获得满意的涂覆效果，必须选用适当的涂覆辊/支持辊的周速比。

逆向辊涂涂覆辊的转动方向与被涂卷材移动的方向相反，涂覆辊上的涂料全部被刮落、涂覆（转移）在卷材的表面。在刮落、涂覆（转移）过程中，湿涂膜经受很强的剪切速度（$10^5\ s^{-1}$），这种剪切作用能使触变型涂料的黏度降低，改善流平性。逆向辊涂时，涂覆辊/支持辊的周速比要选择适当，通常选用的周速比是稍大于 1，可使涂覆辊与卷材表面的湿膜厚度近似。如果小于 1，会导致涂料供给不足，卷材表面的湿膜厚度会达不到预计的要求；如果周速比过大，会使卷材表面的湿膜厚度过厚。

同向辊涂，涂覆辊的转动方向与被涂卷材移动的方向相同，涂覆辊上的涂料是借助涂料的湿润、黏附作用与被涂卷材的移动，将涂料涂覆在卷材表面。当涂覆辊转动速度与被涂卷材移动速度相同时，涂覆辊上的涂料几乎只有一半涂覆（转移）到卷材表面，为了使卷材表面获得所要求的涂膜厚度，通常选择涂覆辊/支持辊的周速比小于 1，即涂覆辊的转动周速小于被涂卷材的移动速度。周速比越小涂覆辊与被涂卷材之间的涂料越易受到剪切作用，有利于提高涂膜的外观质量。但对改善触变型涂料与高黏度涂料的流平性效果不明显，涂膜表面易残留有与卷材移动方向平行的条痕。

涂覆过程中由于涂料与大气接触的表面积大，溶剂挥发快，易使涂料黏度发生变化，因此，应尽量采用沸点较高的溶剂，提高涂料黏度的稳定性。

4) 橡胶辊的选择与使用　橡胶辊主要用作涂覆辊，只是当被涂物为软质、挠曲性的材质时，如纸、布、金属帕、塑料薄膜等，才采用钢质涂覆辊，橡胶辊用作支持辊。

橡胶辊的构造是在钢质辊的表面衬贴一层橡胶，橡胶衬贴层的厚度应不小于 1.9 cm，一般为 2.5 cm。用于橡胶辊的橡胶有聚氨酯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、天然橡胶等，目前大都采用聚氨酯橡胶。

橡胶辊的橡胶衬贴层应根据涂料特性与被涂物材质，选用硬度合适且耐溶剂的橡胶。一般选用的硬度范围为 30~80（橡胶的硬度以玻璃作为 100）。橡胶硬度过低，与被涂物表面容易贴合，但橡胶衬贴层多产生厚度不均的缺陷，容易磨损变形，且不耐溶剂侵蚀。橡胶硬度过高，其耐磨性与耐溶剂性均较好，但与被涂物表面不易贴合良好，如果被涂物不平整，会产生涂膜厚度不均的缺陷。橡胶衬贴层应具有良好的耐各种溶剂侵蚀的性能，衬贴层如果被溶剂侵蚀、溶胀，会使所控制的涂膜厚度发生变化，达不到预计的要求，且物理性能也会随着劣化，容易损伤。

橡胶辊的表面状况会影响涂膜的外观质量，在涂覆过程中要防止灰尘和异物黏附，以免对橡胶辊造成损伤，影响涂膜外观质量，如果出现磨损或划伤，应及时研磨修整或更换。

(2) 涂膜缺陷及改进方法（表 4.3-23）

表 4.3-23　辊涂涂膜缺陷及改进方法

涂膜缺陷	产生原因	改进方法
辊痕	1) 涂料黏度过高，涂膜过厚 2) 涂覆辊与支持辊压得过紧，或被涂卷材压贴不完全	1) 调整涂料黏度与涂膜厚度；稀释剂增加高沸点组分 2) 减小涂覆辊的直径，使其减少与被涂卷材的接触面；或稍许降低橡胶辊的硬度
涂膜不连续，光泽不均匀	被涂卷材不平整，或转辊与被涂卷材贴合不良	选用合格的被涂卷材；检查转辊是否变形，并采取相应的检修措施；调整涂覆辊与支持辊之间的间隙
涂膜出现圆形斑点	1) 被涂卷材经化学前处理后残留有污点，或干燥不充分残留有水迹 2) 涂膜表面干燥过快	1) 涂装前处理后充分清洗，充分干燥 2) 调整涂膜干燥温度和时间



续表 4.3-23

涂膜缺陷	产生原因	改进方法
涂膜出现波状斑痕	1）转辊转动速度不正常；被涂卷材的输送与转辊的转动配合不正常 2）涂覆辊因长期使用变形	1）调整转辊的转速与转辊之间的间隙 2）对转辊进行研磨修整或更换
涂膜回粘	涂膜固化不充分或固化后未充分冷却即将卷材相互叠压	加速固化速度，充分干燥冷却
卷材中线附近涂膜出现长条形或长圆形斑点	涂料中添加的表面活性剂（消泡剂、流平剂、颜料分散剂）逐渐在气液界面吸附，沿着卷材移动方向流动，并在卷材中线附近浓缩，引起浮色、光泽不匀	涂料盘中的开口减狭，加深盘体深度，使取料辊在涂料盘中浸渍加深，洗落表面活性剂

10 帘幕涂装法

涂料呈连续帘幕垂直流落、覆盖在被涂物表面，称之为帘幕涂。帘幕涂主要适用于涂装呈平面状的被涂物，其他形状的被涂物只要不使帘幕流落的落差产生明显波动，如起伏相差很小的波形板材，也可以采用帘幕涂装。这种涂装方法被广泛用于金属板材、胶合板的涂装，由于生产效率高，易于组成连续涂装生产线。

帘幕涂多采用烘烤型涂料，如氨基醇酸树脂涂料、热固性丙烯酸树脂涂料、热固性聚酯涂料等，快干型硝基纤维涂料和水乳胶涂料也可以用于帘幕涂。帘幕涂的特点见表 4.3-24。

表 4.3-24 帘幕涂的特点

优 点	缺 点
1）涂装效率高 帘幕涂通常都采用机械自动化生产方式，由快速输送机构输送被涂物，涂覆速度快 2）涂膜厚度均匀稳定 由于涂料帘幕的厚度、流落的速度、被涂物的输送速度、涂布量等涂装条件都实行严格的控制，在连续生产过程中，能确保涂膜厚度均匀稳定 3）涂料利用率高 帘幕涂的余漆通过收集装置返回涂料槽，也不产生漆雾飞溅，仅在涂料循环系统有少许溶剂挥发 4）操作方便 所有工艺条件的调整都通过控制机构实施，容易管理。设备清洗也较简便，只需起动循环泵，使清洗溶剂沿着循环管路循环，即可将设备清洗干净	1）不适应多品种小批量生产 为使涂料正常的循环，涂料的循环量不能少于规定的最少循环量，通常规定的最少循环量为 10 L。因此更换涂料时至少也要从涂料槽内排出相当于规定的最少循环量的涂料。更换涂料还需耗费清洗溶剂，所以多品种小批量生产不合算 2）不适宜立体状的被涂物 帘幕涂时，相平行的垂直面是不可能同时涂装的，因此，像箱形之类的被涂物不适宜帘幕涂 3）薄膜型涂装困难 为使涂料帘幕稳定，不断流，必须确保帘幕有一定厚度，因此，帘幕涂要获得膜厚 30 μm 以下的涂膜比较困难

10.1 帘幕涂装机

帘幕涂装机按有效涂装宽度区分，有多种型号，最小的帘幕涂装机的有效涂装宽度是 300 mm，最大的帘幕涂装机的有效涂装宽度是 1 200 mm，选用时应根据被涂物的情况选用合适的型号。

（1）帘幕涂装机的构造

帘幕涂装机由涂料槽与涂料循环机构、帘幕头、输送机构组成。

1）涂料槽与涂料循环机构 涂料槽是盛涂料用的双层容器，夹套内可以通冷水或热水，保持槽内涂料温度恒定，使涂料黏度稳定，其容量一般为 40 ~ 50 L（小型帘幕涂装机的涂料槽容量只有 10 L）。涂料槽有设一个的，也有设两个的，设两个的涂料便于更换涂料品种。

循环机构由涂料泵、输送量调节阀、过滤器、溢流阀、压送管路、涂料收集器和回流管组成，其功能是向帘幕头输送涂料和收集涂覆后返回的涂料，一般最少涂料循环量为 10 L（小型帘幕涂装机的最少涂料循环量为 3.5 L）。

2）帘幕头 帘幕头是涂料帘幕的流出机构，它由高位压力涂料槽及其升降装置、涂料帘幕流出狭缝及其间隙调整位置、防风板组成。高位压力涂料槽内涂料压力的控制范围为 0 ~ 0.04 MPa，侧面的溢流阀除用作溢流过多的涂料外，还可用来调节槽内压力。高位压力涂料槽上下移动的距离范围是 100 ~ 250 mm（距输送带）。

涂料帘幕流出狭缝位于高位压力涂料槽的底部，由两片金属板利刃片组成，一片固定，另一片可借助间隙调节装置调整缝隙的宽度，其调整范围为 0.3 ~ 1.2 mm。

防风板设置在涂料帘幕的两侧，防止风力与气流对涂料帘幕稳定流落的干扰。

3）输送机构 输送机构是用作传送被涂物。它由输送带、变速电动机和速度调节装置组成，调速采用无级调速，调速范围为 50 ~ 150 m/min。

（2）帘幕涂装机的工作程序

帘幕涂装机的工作程序如下。

1）涂料槽内的涂料由涂料泵抽出，经过滤、调压，由压送管路输送至高位压力涂料槽。

2）高位压力涂料槽内的涂料，以一定压力经适当宽度的涂料帘幕流出狭缝，流落、覆盖在以一定速度被输送至涂料接受处的被涂物表面。

3）从被涂物表面流落的多余涂料，经涂料收集器和回流管返回涂料槽。

10.2 帘幕涂装工艺

涂料黏度、涂料压力、涂料帘幕流出狭缝宽度与被涂物输送速度是影响涂料帘幕的稳定性与涂布量的重要因素，涂装作业时应选择适当。

（1）帘幕涂工艺要点

1）涂料黏度 帘幕涂的涂料黏度范围是 30 ~ 120 s



（涂-4 杯），应根据涂料品种、被涂物材质和所要求的涂膜厚度选择适当的黏度。硝基纤维涂料和一般合成树脂涂料通常选用的黏度是 30～60 s（涂-4 杯），金属被涂物选用的黏度是 30～50 s（涂-4 杯），木质被涂物被选用的黏度是 70～100 s（涂-4 杯）。

2）涂料帘幕流出狭缝宽度　通常涂料帘幕流出狭缝越宽，涂料的涂布量也越多。但当涂料加压与高位压力涂料槽内的压力恒定时，狭缝窄，帘幕流落的速度相应地比较快；狭缝宽，帘幕流落的速度相应地慢一些。狭缝过窄会因涂料流出量少，使涂料帘幕断开；狭窄过宽会因帘幕流落速度慢，与被涂物输送速度不相配，也会产生涂料帘幕断开的缺陷。同样宽度的狭缝，涂料黏度不同，其涂料帘幕流落的速度与涂布量也是不相同的，黏度高密度大的涂料狭缝宜宽一点，黏度低密度小的涂料狭缝宜窄一点。

涂料帘幕流出狭缝的宽度对涂料帘幕的稳定性与涂布量影响很大，应根据涂料黏度与所需的涂布量确定合适的宽度。一般涂料选用的狭缝宽度为 0.5～0.8 mm。

3）涂料压力　涂料压力对涂料涂布量的影响很大，增加涂料压力，涂料帘幕流落的速度随之加快，涂布量也相应增加。所以，在涂料帘幕流出狭缝宽度与被涂物输送速度恒定时，涂料涂布量随涂料压力的变化而增减。一般涂料选用的压力为 0.01～0.02 MPa。

4）被涂物的输送速度　被涂物的输送速度与涂料涂布量的关系是输送速度加快，涂布量减少，相反，输送速度减慢，涂布量增多。这是由于当涂料帘幕流落的速度恒定时，输送速度快，在单位时间内涂覆的面积大，所以涂料涂布量相应地少；输送速度慢，在单位时间内涂覆的面积小，涂料的涂布量就会相应地多。因此，通过调整被涂物的输送速度，就可以达到调整涂布量的目的。通常选用的被涂物输送速度为 70～100 m/min。

（2）涂膜缺陷及改进方法

帘幕涂涂膜缺陷及改进方法见表 4.3-25。

表 4.3-25　帘幕涂涂膜缺陷及改进方法

涂膜缺陷	产生原因	改进方法
帘幕歪斜	1）涂料帘幕流出狭缝过窄 2）狭缝刃片变形或黏附有污物	1）适当增加涂料帘幕流出狭缝宽度 2）清理、维修或更换狭缝刃片
帘幕纵向裂开	1）涂料中混入了气泡 2）狭缝刃片黏附有污物	1）调整涂料循环系统 2）清理狭缝刃片，清除黏附的污物
帘幕横向断开	1）帘幕流出狭缝过窄或过宽 2）帘幕流落的速度过慢，被涂物输送速度过快	1）适当调整狭缝宽度 2）对帘幕流落速度与被涂物输送速度进行综合调整
涂膜厚度不稳定	1）涂料中的溶剂挥发太快，黏度增高，涂膜增厚 2）涂料泵运转发热或涂料槽的恒温加热温度过高，使涂料黏度降低，涂膜减薄	1）增加稀释剂中的高沸点组分 2）调整涂料槽恒温加热温度，适当降低涂料温度
涂膜有气泡	涂料循环系统中涂料的压力与高位压力涂料槽内涂料压力相差明显	通过调整溢流阀调节高位压力涂料槽内的压力，减小压力差

编写：吴　行（装甲兵工程学院）
刘昭辉（中国兵器工业总公司）
闫　瑞（装甲兵工程学院）



第4章　特殊涂装方法

1　静电涂装

静电涂装具有喷涂效率高、涂层均匀、污染少等特点，并适应大规模自动涂装生产线，逐渐成为在生产中应用最为普遍的涂装工艺之一，广泛地被应用于汽车、仪器仪表、电器、农机、家电产品、日用五金、钢制家具、门窗、电动工具、玩具及燃气机具等工业领域。

近年来随着电子和微电子技术的发展，静电涂装设备，包括高压静电发生器、喷枪结构、自动控制等，在可靠性及设备结构轻型化方面有显著的进步，为静电涂装工艺的发展提供了坚实的基础。

1.1　静电涂装的基本原理和特点

（1）静电涂装的原理

静电涂装是在喷枪（或喷盘）与被涂工件之间形成一高压静电场，一般工件接地为阳极，喷枪口为负高压，当电场强度 E_0 足够高时，枪口附近的空气即产生电晕放电，使空气发生电离，当涂料粒子通过枪口带上电荷，成为带电粒子，在通过电晕放电区时，进一步与离子化的空气结合而再次带电，并在高压静电场的作用下，向极性相反的被涂工件运动，沉积于工件表面，形成均匀的涂层。

当电场强度继续增高，超过极限 E_{max} 时，枪口与工件之间的空气层完全电离并被击穿而形成火花放电，这时易发生火灾的危险，因此，静电涂装作业时，电场强度 E 应选择 $E_0 < E < E_{max}$，实际生产中常用 60～100 kV 电压。静电涂装也可以采用正极性电晕放电（即枪口带正高压），经研究表明，负极性电晕放电的起始电位较正极性的低，且形成的电晕放电比较稳定，不易击穿，便于掌握使用，因此，实际应用多为负极性静电喷涂。

（2）静电涂装的特点

静电涂装与空气喷涂相比有如下特点。

1）涂料利用率大幅度提高，一般用空气喷涂时涂料的利用率仅为 30%～60%左右，若工件为多孔网状结构，涂料利用率低至 30%以下，采用静电涂装，涂料粒子受电场作用力被吸附于工件表面，显著减少飞散及回弹，涂料利用率比空气喷涂提高 1～2 倍。

2）提高劳动生产率，静电涂装适于大批量生产，可实行多支喷枪同时喷涂，易于实现自动化流水作业，生产效率比空气喷涂提高 1～3 倍，圆盘式静电涂装效率更高。

3）提高涂装产品质量，带电涂料粒子受电场作用于工件上放电沉积，并会依据电力线的分布产生环抱效应，通过对喷枪的配置及喷涂参数的调节，可以获得均匀、平整、光滑、丰满的涂层，达到高装饰的目的。

4）显著改善涂装作业环境，静电涂装产生的飞散漆雾少，并在喷漆室中进行，有利于环保治理及改善劳动条件。

5）由于静电场的尖端效应，对坑凹部分会产生电场屏蔽，形成涂层较薄，故一般还要设手工补喷工位，以弥补缺陷。对塑料、木材、橡胶、玻璃等非导体工件，要经特殊表面预处理才能进行静电喷涂。

6）静电涂装存在高压火花放电引起火灾的危险，当工件晃动或因操作失误造成极间距离过近时，会引起打火，因此，在静电喷漆室中设置安全灭火装置甚为重要。

7）静电涂装对涂料的电性能有一定要求，并易受环境温度、湿度的影响。

1.2　影响静电涂装的因素

静电涂装的质量与许多工艺参数有关，以旋杯式静电涂装为例，有下述主要因素。

1）静电高压　电压是静电涂装十分重要的参数，当电压低于 40 kV 时，喷涂效率仅 20%左右，此后喷涂效率随电压的升高迅速增加，在 60 kV 时，可达 80%以上，电压再升高，变化趋于饱和，即喷涂效率无明显增加，虽然采用高电压，有利于涂料带电荷，提高喷涂效率，但随之而来的问题是对整个喷涂系统的绝缘性要求提高，并易发生高压击穿导致火灾的危险，所以除某些品种涂料必须要高电压外，一般电压范围可控制在 90 kV 左右。近年来新开发的静电喷涂装置一般都设置有防击穿安全保护系统，已使高电压安全性得以保障。

2）旋杯的转速　在旋杯式静电喷涂装系统中，涂料的初级雾化主要依靠旋杯高速旋转离心力的作用，进而在高压静电场的作用下，涂料粒子进一步静电雾化，并在电场作用下，喷涂于工件表面，与此同时涂料粒子在重力作用下发生沉降，雾化的涂料粒子在电场中的沉降速度为：

$$V_d = [2gr^2(\rho_c - \rho_a)]/(9\eta_a)$$

式中，V_d 为涂料粒子沉降速度；g 为重力加速度；r 为涂料粒子半径；ρ_c 为涂料密度；ρ_a 为空气密度；η_a 为黏度系数。

由上式可见，涂料粒子的沉降速度与粒子半径的平方成正比，即雾化粒子愈细，愈不易沉降，有利喷涂效率的提高，因此静电涂装时涂料的雾化是非常重要的环节，为充分保证涂料的雾化，旋杯速度愈高愈有利于雾化，目前电动式旋杯转速为 2 000～4 000 r/min，空气马达旋杯速度已达 40 000～60 000 r/min。一般旋速愈高，虽然有利于涂料雾化，但同时提高了涂料粒子的运动速度，对其在电晕区充分荷电是不利的，同样会影响喷涂效率，因此应根据喷杯的口径大小、电场强度、涂料的介电常数来确定合适的旋杯速度，以获得最佳的喷涂效率。

3）喷枪与工件的距离　一般每 1 cm 间隔空气能承载 10 kV电场作用，如果电场强度为 90 kV，则理论极间距离至少为 9 cm，低于此极限值就会有极间击穿，产生火灾的危险，实际使用时，必须取 3 倍的安全系数，才能达到喷涂效果。喷涂距离愈近，喷涂效率愈高，结合安全性及质量因素考虑，一般在 90 kV 电场强度下，喷涂距离以 30～35 cm 为宜，距离过远会显著降低喷涂效率。

4）涂料的黏度　一般涂料黏度愈高，雾化性能愈差，对喷涂效率产生不利影响，国内一般控制在 15～20 s（涂-4 杯），但从质量因素考虑，黏度应尽可能高些，这样可以增加涂料的固体分，使涂层有较好的光泽和丰满度，为此采用提高喷涂温度的措施是一有效的途径，国外生产线采用 30～40℃甚至更高的恒温喷房，喷涂底漆黏度为 25～30 s，面漆黏度为 30～40 s，可满足高固分涂料的静电涂装。

5）涂料的电性能　根据静电涂装的原理，涂料粒子在电场中荷电的能力，必然与涂料的电性能有关，其中最主要的参数为涂料的介电常数。一般，普通涂料极性很低，其阻抗往往大于 100 MΩ，为了使涂料能适应静电涂装，必须用



介电常数较高的溶剂或专用静电稀释剂来调整涂料的阻抗，使之在 5～50 MΩ 之间，在调整阻抗的同时，还必须兼顾涂料的流平性，即配以某些高沸点溶剂，以控制溶剂适当的挥发速度，达到较好流平的目的，提高涂层的装饰性。静电涂装常用溶剂的特性见表 4.4-1。

表 4.4-1　静电喷涂常用的溶剂特性

类别	溶剂名称	电阻率 /MΩ·cm	介电常数 ε	沸点 /℃	闪点 /℃	表面张力 /mN·m^{-1}
醇类	甲醇	0.62	32.1	64.5	12	22.6
	正丁醇	1.4	17.4	117.3	37	24.8
	乙醇	1.9	24.3	78.3	14	22.3
	二丙酮醇	2.8	27.5	169.2	60	31.4
	苯甲醇	3.2	14.5	205.0	96	
	异丙醇	20	20.4	82.3	12	23.8
酮类	甲乙酮（MEK）	7.7	19.5	79.6	-5	
	异佛尔酮	18	20.5	215.2	92	
	甲基异丁基酮（MIBK）	21	14.1	116.0	16	24.2
	环乙酮	39	18.2	156.7	47	35.2
酯类	乙二醇丁醚	14	9.5	171.2	61	
	醋酸丁酯	17	5.1	126.1	27	25.2
	乙二醇乙醚醋酸酯（CAC）	70	8.0	156.3	52	
	乙二醇乙醚	85	14.7	135.1	43	
芳香类	甲苯	2.8×10^3	2.4	109.9～110.4	5	28.5
	二甲苯	1.8×10^4	2.4	138.2～139.7	7	23.8

6）喷枪的布置　旋杯式静电涂装，其喷雾轨迹是一中空状圆环，在工件形成涂层的截面分布情况下。为解决中空厚度不均问题，根据工件的具体条件，一般可配置多支喷枪加以解决，使它们的喷涂轨迹互相重叠，而获得厚度均匀的涂层，在此情况下，必须使枪与枪之间的距离保持适当间距，一般可掌握它们的间距至少保持该喷枪喷幅宽度的 1.5 倍以上，如喷幅为 400 mm 的喷枪，则喷枪间距至少为600 mm。

7）喷杯的口径　涂料粒子的半径 r 与喷杯口径的关系如下式：

$$r=\frac{1}{RE}\sqrt{\frac{KW_c\delta}{2\pi\varepsilon}}$$

式中，R 为旋杯半径；E 为电场强度；δ 为涂料的表面张力；ε 为涂料的介电常数；W_c 为总喷涂量；K 为系数，$K=[3\sin^2\beta\lg\cot(\beta/2)\times10^{-5}]/(\cos\beta)$；$\beta$ 为旋杯锥面与水平面的交角。

由上式可见旋杯的半径愈大，则涂料粒子愈细，但随之中空区也就愈大，因此应根据实际情况，确定合适的旋杯口径。

8）喷涂量　从上式可以看出，喷涂量愈小愈有利于雾化涂粒粒子的微粒化，一般要求在确保涂装质量和喷涂效率的前提下，来选择极限的喷涂量。

9）工件的悬挂　工件悬挂是否合理，对喷涂效率影响很大，工件之间的间隔应尽量缩短，以互相不碰撞为原则。工件离地面、传送链及喷房内缘的距离应保持 1 m 以上，否则会影响涂料在工件上的吸附。在挂勾处由于涂料的堆积，经烘烤后形成阻抗很高的绝缘层，显著降低喷涂效率，另一方面由于表面电荷在挂勾处的大量积聚，还会引起对操作者电击的危险，所以必须定期清除挂勾上附着的涂料，最好每天施工完毕即进行清理，以保证挂勾接地导通性。

10）极针配置　为了提高喷涂效率，使雾化涂料均匀地涂覆于工件表面，防止漆雾被喷枪枪身及其支架，以及被操作者的吸附，即所谓“反漆”现象，在喷枪口适当的位置配置极针，并在极针上施加同样负高压，这样，从喷枪喷出带负电荷的涂料粒子与负极性的极针产生强烈的排斥作用，它阻止了漆雾向反方向的飞散，有效地抑制了“反漆”现象，同时极针还可使喷雾轨迹发生多种形状的变化。适当调整极针配置有利于涂层的均匀性。由于极针上带有负高压，故操作者要十分注意安全。

上述诸多因素并不是互相孤立的，往往是互相制约的，故必须综合考虑，此外涂料的表面张力，涂料的输送方式等也有影响。表 4.4-2 是旋杯式静电涂装主要工艺参数。

表 4.4-2　旋杯静电喷涂工艺参数

项目	参数
工作电压	60～90
工作电流/μA	≤250
涂料电阻率/MΩ·cm	5～50
喷涂量/mL·min^{-1}	30～200

续表 4.4-2

项目	参数
旋杯转速/r·min^{-1}	1 000～30 000
喷枪与工件间距/mm	250～300
两支喷枪间距/m	≥1
工件传送速度/m·min^{-1}	1～2.5

1.3 静电涂装设备的选择原则

在众多制造商推出品种繁复的静电喷涂设备中，如何来正确选择适合的设备，对于涂装技术工作人员是件十分重要的工作。从使用角度考虑选型的基本依据主要有：涂装质量要求，是高装饰性还是一般要求；涂装成本；生产纲领；投资预算；生产场地条件；工程进度等，根据使用要求再对各种不同设备进行分析评价选择最合适的设备，评价设备主要内容如下。

1）静电设备的基本性能，最主要的是考核设备的喷涂效率，喷涂量，喷幅宽度及雾化涂料粒子分布的均匀性，平均粒子小即雾化效果很好的设备，涂层厚度为 20 μm 时即可获得平整光滑的外观，而相对雾化粒子较粗的设备，必须厚度达到 30 μm，才能达到同样的外观，显然大大地增加了消耗，提高了成本，因此在大规模批量生产，且外观质量要求很高的条件下，宁可增加一次性投资购置性能优异的设备，而降低日常消耗，从总的经济角度看是合算的。

2）设备的运行适应性，要考察当工件变化，色泽变更，环境温度、湿度等涂装条件变化时设备的适应性，目前除了像汽车涂装有空调喷漆室，相对涂装条件较一致以外，其他产品涂装均存在涂装条件变化的问题，这时设备的适应性就显得很重要了。

3）设备运行的安全性，静电喷涂时常用易燃易爆溶剂，极易引起火灾，因此设备的安全装置十分重要，必须符合 GB/T 6514—1995《涂装作业安全规程——涂漆工艺安全》的规定，并配备自动灭火装置。

4）设备的可靠性及耐久性，这也是考核品质的重要指标，往往有些产品，新出厂时各项性能均达指标，但用后不久就出现绝缘损坏、电容击穿、旋转磨损破坏等现象，这种设备不宜选用。

5）制造商售后服务的网络、能力，及时性也是选型考虑的因素。首先要求设备质量好，故障率低，而一旦出现故障，在相同的条件下，应选择售后技术服务条件优越的产品。并要提供必需的易损件。

6）运行成本，应对设备涂料消耗、直接人工费、辅助材料费、水电费、燃料费等进行综合核算，在符合上述各项条件下，尽量选择运行成本较低的设备。

1.4 特种静电涂装

（1）水性涂料静电涂装

随着环境保护的要求，欧美等工业先进国家对挥发性有机溶剂的排放都有严格的规定，我国也日益重视环境治理工作，并大力发展低污染产品，因此涂料的水性化是一必然的发展趋势。而水性涂料（乳胶漆除外）本身具有导电性，用常规静电涂装设备，一般贮漆罐接地，导致高压电通过输漆系统涂料本身形成放电回路，无法实现静电雾化。针对水性涂料的这一特性，水性涂料静电喷涂设备采取 3 种方式加以解决。

1）外部荷电方式，即将放电电极与喷枪雾化机构（如旋杯）分离保持必要的空间，确保高压绝缘，涂料先经雾化后在放电电极区带上电荷。这种结构的优点是涂料输送系统不需要绝缘，设备总体结构变动较小，补充涂料及换色时，操作安全性较高。其缺点是由于高压放电电极离开涂料雾化粒子区有一段距离，因此涂料粒子荷电性较差，静电吸附能力较低，喷涂效率低下，另外，外部高电位会引起集尘现象，易污染喷枪，须经常清扫。

2）内部荷电方式，即常规涂料静电喷涂设备通用的加电方式，对水性涂料而言，必须解决其高导电性而引起涂料输送回路放电的问题。采取将贮漆罐悬浮起来并与地绝缘，这样涂料供给回路整体与大地呈绝缘状态。这种设备的优点是可达到溶剂型涂料静电喷涂同等的喷涂效率，喷枪结构不需改变；其缺点是由于整体设备带高电压，带来安全问题，当需补充涂料或换色时，尽管切断高压电源，包括贮漆罐在内的整个系统仍带电，必须先将设备的残余电荷通地才能进行补漆或换色的操作，否则会引起电击的人身事故，这对变色频繁的生产极为不利，另外在喷枪上必须设置高压切换联锁装置，即关闭喷枪时，高压同时被切断，在喷涂操作时人必须戴上防护面罩。

3）隔离荷电方式，这种设备是在输漆系统中设定一绝缘区，这样喷枪部分与地绝缘，贮漆罐可以接地，涂料供给呈间歇式通过绝缘区，当涂料连续通过绝缘区时，自动切断高压，这种设备除有喷涂效率高，集尘污染小，整个系统除小部分要考虑绝缘外，大部分不存在高压绝缘问题，同时大大改善了补漆及换色的操作安全性。其缺点是，动作部分较多，结构较复杂，易出现故障，另外为实现间歇式供漆，一般多用低压压送方式，从而限制了设备的适用范围。

（2）塑料表面静电涂装

近年来工程塑料在汽车、摩托车、家电、照相机、计算机及工艺品等行业广泛应用。为提高塑料制品的装饰性、功能性和手感效果，塑料涂装已日益为人们重视，塑料静电涂装技术尤为人们关注。

塑料本身是一种绝缘材料，除了需经特殊的表面前处理外（表 4.4-3），为了使其能适应静电喷涂，还必须对塑料表面进行导电处理，导电液一般为用醇类溶剂稀释的表面活性剂，经导电处理后，即可进行静电涂装。近年来，在塑料成型过程中，即加入导电性充填，使其具有导电表面，可以免除表面导电处理工序。

有些塑料由于其溶解度参数较低，同时结晶度较高（表 4.4-4），与涂层粘接较困难，在选用涂料及稀释剂时尽量使涂料与塑料的溶解度参数相近，并用前处理破坏其规整性，降低表面结晶度，以提高附着力。

表 4.4-3 塑料表面前处理方法

处理方式	原理	效果
辉光放电	施加 1～30 kV 电压产生辉光放电，使表面分子断链而活化	提高表面张力，使塑料表面具有良好的粘接性与印刷性
等离子放电	采用1.333 2～1 333.2 Pa[(10^{-2}～10)mmHg]电晕放电强化处理，使表面分子断链	塑料表面可接枝、交联提高粘接性



续表 4.4-3

处理方式	原理	效果
火焰处理	用火焰的氧化焰处理	表面氧化产生 - COOH，- CO 等极性基团，有利粘接与印刷
紫外线处理	在空气中用紫外线照射，使表面分子断链	表面产生游离基、极性基并发生枝化、交联作用
电子线放射处理	用 50～500 kV 电子线进行 0.1～5 Mrad 照射，使表面分子断链	表面产生游离基，并发生枝化、交联作用
化学侵蚀	利用化学药品与塑料表面化学作用	表面产生极性基并发生枝化有利改善涂装、粘接性
物理粗化	用喷砂、压花处理，使表面产生凹凸物理粗化	增加表面积、提高粘接性

表 4.4-4　聚合物的溶解度参数与结晶度

聚合物	溶解度参数/SP	结晶度
聚四氟乙烯（PTFE）	6.2	高
聚甲基硅氧烷	7.3～7.6	低～中
聚丙烯	7.8～8.0	高
聚乙烯	7.9～8.1	高
天然橡胶	7.9～8.3	低
聚苯乙烯	8.4	低
聚醋酸乙烯	9.0	低
聚甲基丙烯酸甲酯	9.4	低
聚氯乙烯	9.0～10.5	低
脲醛树脂	9.5～10.7	低
氨基树脂	9.6～10.1	低
环氧树脂	9.7～10.9	低
聚氨酯	10.0	
氯乙烯醋酸乙烯共聚物	10.4	低～中
聚对苯二甲酸乙二醇酯（涤纶）	10.7	高
二乙酰基纤维素	10.9～11.3	高
硝基纤维素	10.6～11.5	高
聚氧乙烯	11.0	高
酚醛树脂	10.5～11.5	低
偏氯乙烯	12.2	高
尼龙 - 66	12.7～13.6	高
聚丙烯腈	15.4	高

2　电泳涂装

2.1　概述

电泳涂装较之传统溶剂涂料有无可比拟的少无污染的突出优点，世界各工业国的汽车车身的底漆差不多都采用电泳涂装工艺，并在机械、金属构件、钢制家具、家电及军工等部门得到应用。电泳涂装关键设备——超滤装置（Ultra Filtration，简称 UF），解决了产品电泳水洗后的污水处理问题，达到闭路循环水洗，使电泳涂装防止环境污染取得突破性进展，同时又降低了电泳漆的消耗，更进一步完善了电泳涂装工艺。

为了克服阳极电泳泳透力低、耐蚀性差以及阳极材料铁离子污染电泳涂膜等问题，差不多在开发阳极电泳涂装技术的同时，就进行阴极电泳涂装技术研究（即阳离子型树脂合成）。我国生产阴极电泳漆，主要品种有：G1083 阴极电泳漆、N8603 阴极电泳漆、H11（CED）阴极电泳漆以及 H11 - 96 阴极电泳漆。HB2000 厚膜阴极电泳涂料的制造，使涂膜由 20 μm 提高到（35 ± 5）μm，显著提高了涂膜的耐腐蚀性能。

2.2　电泳涂装的原理和特点

（1）电泳涂装的原理

1）阳极电泳涂装的原理　阳极电泳用水溶性树脂是一种高酸价的羧酸盐（一般是羧酸胺盐），当溶解于水后，在水中即发生离解：

$$RCOONH_4 \rightleftharpoons RCOO^- + NH_4^+$$

并在直流电场的作用下，带电离子即向相反方向电极移动，带正电荷的 NH_4^+ 阳离子向阴极移动，并在阴极吸收电子还原成胺（氨），与此同时，带负电荷的水溶性树脂 $RCOO^-$ 阴离子向阳极（被涂工件）移动，并在阳极放电沉积于阳极，即在被涂工件表面形成一层均匀的涂膜；这是一极为复杂的电化学过程，主要包括电泳、电解、电沉积和电渗四个同时进行的过程。

① 电泳（Electrophoresis）　在胶体溶液中，分散在介质中的带电胶体粒子，在直流电场的作用下，向着带异种电荷的电极方向移动，由于胶体粒子在运动过程中受到分散介质的阻力，相对于真溶液在电场中离子迁移的阻力要大得多，移动速度较慢，犹如在分散介质中泳动，故称为电泳。

$RCOO^-$ 带负电荷树脂表面吸附 RNH_3^+ 形成吸附层，吸附层带正电荷，它又吸附分散介质中的 OH^- 负离子形成扩散层，而呈现双电层结构，其泳运速度符合 Helmholz 方程。

$$V = \frac{E\xi\varepsilon}{4\pi\eta}\text{（圆柱状胶粒）} \tag{4.4-1}$$

或

$$V = \frac{E\xi\varepsilon}{6\pi\eta}\text{（球状胶粒）} \tag{4.4-2}$$

式中，V 为泳动速度；E 为电场电位差；ξ 为双电层界面动电位；ε 为溶剂的介电常数；η 为体系黏度。

由式（4.4-1）和式（4.4-2）可以看出，电场强度愈高、双电层 ξ 电位愈高、分散介质的介电常数愈大，以及体系的黏度愈小，则电泳速度愈快，一般电泳涂装主要以水作分散相，其介电数及黏度均可看作衡定值，因此胶粒电泳速度取决于电场强度及水溶性树脂分散时的双电层结构特性。

② 电解（Electrolysis）　当直流电场施加于含电解质水溶液时，水在电场中会发生电解，在阳极区析出氧气，阴极区析出氢气。

$$\text{阳极反应 } 2OH^- \longrightarrow O_2\uparrow + 2H^+ + 4e$$

$$\text{阴极反应 } H_2O + e \longrightarrow 1/2H_2\uparrow + OH^-$$

一般，电泳体系中杂质离子含量愈高，即体系的电导愈大，水的电解作用愈是剧烈，这样由于大量气体在电极逸出，树脂沉积时就会夹杂气孔，导致涂层针孔及粗糙等疵



病，因此，在电泳涂装过程中应尽量防止杂质离子带入电泳液中，以保证涂装质量。

除上述反应外，从电极附近收集的气体经分析还有少量的二氧化碳析出，反应如下：

$$2RCOO^- \longrightarrow R-R+2CO_2\uparrow+2e$$

③ 电沉积（Electrodeposition） 在阳极电泳中，当带负电荷的水溶性树脂粒子，在直流电场作用下到达阳极（被涂工件）时，即发生电沉积反应，首先是氢氧根离子放电：

$$OH^-+2e\longrightarrow 1/2O_2\uparrow+H^+$$

$$OH^-+H^+\longrightarrow H_2O$$

此反应的结果使阳极区周围氢离子 H^+ 积聚，即局部 pH 值降低，这时过量氢离子 H^+ 即与 $RCOO^-$ 树脂阴离子反应，使树脂析出并沉积在阳极（被涂工件）表面：

$$RCOO^-+H^+\longrightarrow RCOOH\downarrow$$

与此同时，阳极还发生若干副反应，阳极铁离子溶解：

$$Fe\longrightarrow Fe^{2+}+2e$$

$$2RCOO^-+Fe^{2+}\longrightarrow (RCOO)_2Fe$$

即 Fe^{2+} 最后被夹杂于涂膜中，引起涂膜被污染，见表 4.4-5。

阴极反应：

$$2R'NH_3^++2e\longrightarrow 2R'NH_2+H_2\uparrow$$

$$2R'NH_3^++e\longrightarrow[2R'NH_2]+H_2O\longrightarrow R_2'NH_2OH+1/2H_2\uparrow$$

表 4.4-5 阳极电泳涂层中金属含量

阳极材料	电泳沉积量 /mg	涂层中金属含量 /%	通电量 /C
脱脂钢板	500	0.09 (Fe^{2+})	57
	300	0.11 (Fe^{2+})	45
	250	0.06 (Fe^{2+})	42
脱脂镀锌板	300	3.6 (Zn^{2+})	40.5
脱脂铜板	103	1.65 (Cu^{2+})	16
铁盐磷化钢板	280	0.20 (Fe^{2+})	42
锌盐磷化钢板	230	0.20 (Fe^{2+})	34
		1.56 (Zn^{2+})	

④ 电渗（electroosmosis） 这是分散介质向电泳粒子泳动相反方向运动的现象称为电渗，证明在电场中一切分散相和分散介质都有运动能力，在电泳涂装过程中的电渗作用是由于吸附于阳极上涂层中的水化正离子，受电场作用，产生向负电极运动的内渗力，从而穿过沉积的涂层，使沉积涂层中的水含量显著减少，约为 5%～15%左右，要直接烘烤，而得到结构致密、平整光滑的涂层。

上述电泳过程反应是同时进行并互相制约的，不难看出电解过程过于剧烈会导致不良的影响，因此控制体系的电导，防止杂质离子的污染，在电泳涂装过程中显得十分重要。

2）阴极电泳涂装的原理（反应式略） 阴极电泳和阳极电泳一样，也是一个极为复杂的电化学反应过程，而且同样存在电泳、电解、电沉积和电渗等主要的电化学过程。

阴极电泳涂装是采用水溶性阳离子型树脂，一般是以环氧树脂或丙烯酸树脂为主链的聚氨树脂，经有机酸 HA 中和，在水中离解，得到带正电荷的树脂阳离子，在直流电场的作用下，向极性相反的方向阴极泳动，在阴极区产生反应。

此反应使阴极区界面的 OH^- 积聚，导致 pH 值升高，并与带正电荷的树脂阳离子反应，便在阴极（被涂工件）表面发生沉积。

由此可以看出，由于电沉积发生在阴极区，不存在阳极金属离子溶解污染涂膜的问题，涂膜的耐腐蚀性大大提高，使阴极电泳成为当今电泳涂装的主要潮流。

（2）电泳涂装的特点

不管是阳极电泳还是阴极电泳，由于它们是与传统涂料完全不同的水性涂料体系，采用电沉积工艺，其共同的特点如下。

1）电泳涂装易实现自动流水线生产，机械化、自动化程度很高，大大减轻了劳动强度，提高劳动生产率。

2）涂料利用率高，电泳涂料以水为稀释剂，一般浓度较低，黏度较小，由工件带出损耗很少，特别采用超滤循环水洗系统后，更少损耗，涂料的利用率可达 95%以上。

3）涂层均匀，边缘覆盖性高，适应形状复杂的工件涂装，内腔表面也能沉积成膜，湿膜水含量很低，一般不存在流挂现象，通过控制电泳参数，还能调整涂膜厚度。

4）涂层有良好的力学性能，高分子树脂带电粒子，在电场作用下，定向沉积于工件表面，涂层具有优异附着力及抗冲击强度。

5）电泳涂装基本不含有机溶剂，以水为分散介质，没有溶剂中毒和发生火灾的危险，不存在漆雾，从根本上改善了劳动条件及对环境的污染。

随着电泳涂装发展到阴极电泳阶段，除上述共同特点外，还具备以下特点。

① 阴泳电泳涂膜具有突出的耐腐蚀性能、耐盐雾性一般为阳极电泳的 3～4 倍，达到 720 h，甚至超过 1 000 h。

② 阴极电泳的库仑效率比阳极电泳提高 2～3 倍，可使耗电量减少 30%。

③ 阴极电泳的泳透力为阳极电泳的 1.3～1.5 倍，适用于形状复杂的工件如汽车车身的涂装，不需加辅助电极，即可获得厚度均匀的涂层，从而简化了工艺。

④ 阴极电泳液的 pH 值在弱酸性范围，对设备存在腐蚀性，相关设备需用不锈钢制作，设备投资费用较高。

⑤ 以环氧树脂为基础的阴极电泳涂层耐候性较差，只能作耐蚀性底漆，若面漆透光性太高，仍易引起底漆粉化，并导致面漆剥落，应增加中间涂层。

⑥阴极电泳涂层出槽带出的漆液，水溶性较差，不容易清洗。另外阴极电泳漆液比较稳定，不易变质，但在管理上要比阳极电泳复杂，参数控制更为严格。

2.3 电泳涂装工艺过程

电泳涂装与常规涂装工艺一样，在涂装前必须对被涂工件进行表面前处理，以除去工件表面污渍、锈蚀，并形成结晶致密的磷化膜、提高涂层的防腐蚀性和结合力，然后进行电泳涂装，使工件表面沉积一层均匀的无缺陷的涂层，经烘烤即可完成电泳涂装过程，目前常用的电泳涂装工艺流程如下：

工件→预脱脂→脱脂（除锈）→水洗→热水洗→表面调整→磷化→水洗→去离子水洗→热风烘干→电泳沉积→超滤循环水洗→烘烤成膜→冷却→涂装面漆

磷化水洗后的工件，也可以不经水分烘干。带水直接进入电泳涂装，但从提高耐蚀性角度考虑，经水分烘干后电泳效果更好。

2.4 影响电泳涂装的因素

在相同的前处理工艺条件下，决定涂装质量的关键是控制电泳槽液的参数（见表 4.4-6），其中主要有：电泳电压、电泳时间、槽液固体分、pH 值、温度、电导、极间距离与阴阳极面积比等。



表 4.4-6　电泳涂装主要参数

项目	环氧、酚醛 阳极电泳	聚丁二烯 阳极电泳	第一代 阴极电泳	第二代 阴极电泳	第三代 阴极电泳
膜厚/μm	18～20	18～20	18～22	18～22	30～35
pH 值	8～9	8～9	3～4	6～7	6～6.7
固体分/%	10～15	10～15	10～20	18～20	18～20
电泳电压/V	40～60	100～180	100～180	200	200～300
电泳时间/min	2～3	2～3	3	3	3
电导率/S·m^{-1}	0.5～1	0.5～1	1～2	1～2	
泳透力/%	6～8	70	50	75	80
烘烤温度/℃·min^{-1}	180/30	180/30	185/30	175/30	150～175/30

（1）电泳电压

无论阴极电泳还是阳极电泳，电泳电压是由电泳树脂本身结构性能决定的，一般有适用的电压范围，在此范围内，涂层的厚度随电泳电压的升高而增加。当电压不断升高时，由于沉积的涂层最终几乎要经受全部电压降，一旦电泳电压超过涂层的击穿电压，涂层即会被击穿，造成涂层粗糙、臃肿、橘皮、针孔等疵病，因此必须确定最佳的电泳电压。电泳电压除了取决于电泳树脂本身相对分子质量和分子结构外，还与槽液的其他参数相关联，如槽液固体含量、温度、电导、极间距等，因此必须在特定的体系中，经常调整最佳的电泳电压范围。

（2）电泳时间

从电泳涂装的电流时间曲线来看，刚开始通电时，被涂工件完全裸露，它与槽液间的电位差很高，电极反应剧烈，致使电流急速增加，当涂层逐渐在工件上沉积，欧姆电阻增大，导致在涂层上的电位降增大，相应的涂层表面与槽液间的电位差降低，电极反应逐趋缓和，电流即逐渐下降，最终只呈现残余电流，沉积反应基本停止。从电泳涂层厚度增长情况来看，初期膜厚增长速率较快（十几秒至几十秒），然后增长速率降低，一般在 2 min 后厚度趋于饱和状态，故电泳时间通常为 2～3 min，电泳时间过长，有使涂层变粗的倾向，在采用全浸式通电方式时，要注意尽量缩短断电出槽时间，以免电泳涂层再溶解，影响涂层质量。

（3）槽液固体分

系指电泳槽液中成膜物质（树脂与颜料）的含量，一般以重量百分数和表示：

$$Cs = W_{BP}/W_0 \times 100\%$$

式中，Cs 为电泳液固体分，%；W_{BP} 为电泳液中树脂与颜料的质量，g；W_0 为电泳液质量，g。

电泳槽液固体分是电泳涂装很重要的工艺参数之一，与电泳涂层的质量密切相关，一般如果采用低固体分电泳液，具有工件带出的电泳液损失较少，电渗性较高，水洗时用水量较少，废水处理亦较容易等优点，但固体分过低，则导致涂层过薄，薄层外观劣化，易产生针孔，电泳液不易维护等缺点；反之，如固体分过高，则涂层易产生粗糙、橘皮等疵病，故电泳液的固体分要保持在合适的范围，一般阳极电泳的固体分在 10%～15%之间，阴极电泳的固体分控制在 19%～20%之间。

（4）pH 值

电泳液的 pH 值是确保电泳树脂水溶性，获得高质量电泳涂层的重要参数。阳极电泳液 pH 值一般控制在 8～9 之间，pH 值过低则影响电泳树脂的水溶性，轻则电泳液变成乳浊状，重则使树脂从电泳液中析出，无法进行电泳；pH 值过高时，会使水的电解过程加剧，气泡析出增多，导致泳透力下降，涂层外观变差。并使沉积的涂层产生再溶解，厚度显著减薄。因此在电泳涂装中必须严格控制电泳液的 pH 值在规定范围内。在阳极电泳过程中，氨（胺）离子会不断积聚在电泳液中，电泳液 pH 值有逐渐升高的趋势，为保证 pH 值的稳定，可以采用阴极罩，定期抽取阴极液的方法降低 pH 值，也可补充低中和度（低胺）电泳树脂涂料来降低 pH 值。目前，维持电泳液 pH 值稳定的最先进的方法是采用电泳超滤技术（UF），可大大延长电泳液的使用寿命。阴极电泳的 pH 值范围，第一代阴极电泳树脂呈较强的酸性，pH 值在 3～4 之间，第二、第三代阴极电泳树脂，pH 值可达 6 以上接近中性的范围，减轻了对设备、管路的腐蚀。

（5）电泳温度

在同样的电泳条件下，即固定电泳电压、固体分、pH 值等其他参数，随着电泳液的温度升高，电泳树脂粒子的运动速度加快，电泳沉积速率提高，涂层厚度增加，泳透力降低。温度过高，水的电解过程亦加剧，气泡释放量增加，导致涂层粗糙、橘皮，甚至流挂，因此必须控制适宜的电泳温度，一般取 20～30℃为宜。目前，有些电泳涂装生产线，还没有对电泳液的温度加以温控，均在常温进行电泳，初始电泳液温度较低，随着电泳涂装的延续，电泳液自然升温，这是造成电泳涂装质量不稳定的原因之一，这种现象在寒冬季节表现尤为突出。

（6）电导

电泳液初始电导取决于电泳液的固体分、pH 值和温度，控制这些参数即可使电泳的原始电导在正常范围，随着电泳涂装过程延续，从前处理工序带来的杂质离子会污染电泳液，并在电泳液中积聚，致使电导增大，引起电泳液劣化，电压下降、泳透力降低，涂层表面粗糙，严重时造成整槽电泳液报废。保持电泳液电导稳定的关键是严格控制杂质离子的污染，因此要加强前处理最后水洗洁净度，特别是进入电泳槽之前用去离子水冲洗显得十分重要。对已进入电泳液的杂质离子，采用超滤技术进行排放是行之有效的方法。

（7）极间距离与极比

加载在电泳电极间的电位 V 符合下式

$$V = IR_f + IR_t$$

式中，I 为电泳电流，A；R_f 为电泳涂层的阻抗，Ω；R_t 为电泳液的阻抗，Ω。

电压 V 即外加电压为电泳电流通过涂层（R_f）和电泳液（R_t）二负载的电位降之和，其中 R_t 符合以下比例式：

$$R_t \propto d/A$$

式中，d 为电泳电极间距离，m；A 为电泳电极表面积，m^2。即电泳液的阻抗与电极间距离成正比，与电极面积成反比。电泳过程中电泳涂层与电泳液变化曲线如图 4.4-1 所示。电极间距离愈小，则电泳液的电位梯度愈大，如果被涂工件形状较复杂，则工件各部分极间距差别相对较大，导致表面电



位差别较大，使沉积的涂层不均匀，相反如果极间距离过大，R_t 增大，要获得同等的电泳电流就需要更高的电压，使电沉积效率降低，并导致电泳槽容量过大，所以必须控制适当的极间距离，一般可在 100～800 mm 间，应根据工件形状来确定，形状简单的极间距可取小些，反之应加大极间距。所谓极比是指相对电极面积与电泳工件表面积之比。同理，相对电极面积太小也会导致 R_t 增大产生不良的效果，极比一般应控制在 1～2 之间。

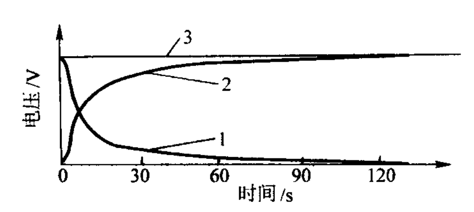


图 4.4-1 电泳过程中电位分布曲线

1—电泳液电位曲线；2—涂膜电位曲线；3—总电位

上述影响电泳涂装的各种因素，并不是互相孤立的，而是相互依存和制约的。此外电泳涂装还要受搅拌、通电形式、颜基比和助溶剂等因素的影响，必须综合考虑，获得最佳工艺参数。

2.5 电泳液参数测定

为了保证电泳涂装的质量，必须对电泳液进行严格的科学管理，要定期对电泳液固体分、颜基比、pH 值、电导率、泳透力和电泳涂层厚度、力学性能及耐腐蚀性进行测定，在此基础上调整电泳涂装各项参数。

(1) 固体分测定

1) 仪器和材料

分析天平（感量 0.001 g）

恒温鼓风干燥箱

玻璃干燥器（内含变色硅胶）

瓷坩埚或培养皿

2) 操作步骤

① 将洁净的培养皿在 (105±2)℃的恒温鼓风干燥箱中焙烘 30 min 后取出放入玻璃干燥器中，待其冷却至室温称重。

② 将电泳液搅拌均匀，取 1～2 g 电泳液移入已称重的培养皿中，并均匀地布满容器的底部。然后将其放入恒温干燥箱中，先在 100℃下焙烘至大部分水分挥发，再升温至 (160±2)℃焙烘 1 h，取出放入玻璃干燥器中，待冷却至常温称重。

③ 将培养皿重新置于 (160±2)℃恒温箱中焙烘 30 min，取出放入玻璃干燥器中，待冷却至常温再次称重。

④ 两次称重差应不大于 0.01 g，否则应重复步骤③，直到前后二次重量差小于 0.01 g，固体分计算：

$$S=(W_1-W_0)/W\times100\%$$

式中，S 为涂料固体分；W_0 为培养皿质量，g；W_1 为经烘烤恒重的试样和培养皿质量，g；W 为移入培养皿电泳液质量，g。

测试结果取两次平行试验的平均值，平行试验的相对误差应不大于 0.3%。

(2) 颜基比测定

颜基比系指电泳液中颜料与基料的质量比。

1) 仪器和材料

离心分离机	转速≥4 000 r/min
离心试管	
培养皿	
分析天平	感量 0.000 1 g
移液管	
玻璃干燥器	内含变色硅胶
鼓风恒温干燥箱	
氨水溶液	pH 9～10

2) 操作步骤

① 将待测电泳液搅拌均匀，用移液管移入 5 g 左右的试样于一已烘干恒重 (W_0) 的离心试管中。

② 将该试管置于离心分离机中，以 4 000 r/min 转速离心分离 15～20 min。

③ 取出该离心试管，将上部澄清的溶液小心地移入一已烘干恒重 (g_0) 的培养皿中。

④ 然后在该离心试管中加入 5～6 mL 的 pH 为 9～10 的氨水溶液，并用玻璃棒充分搅动洗涤颜料，重复步骤②、③，以将试样中的基料全部移至培养皿中。

⑤ 将上述离心试管和培养皿置于恒温干燥箱中，先在 100℃下烘至水分挥发，然后在 100～120℃焙烘 3 h 以上，直至恒重，取出置于玻璃干燥器中，待冷却至室温，分别称取其质量。

⑥ 颜基比计算

$$BP=(W_1-W_0)/(G_1-G_0)$$

式中，BP 为颜基比；W_0 为离心试管净质量，g；W_1 为离心试管和颜料质量，g；g_0 为培养皿净质量，g；g_1 为培养皿和基料质量，g。

测试结果取两次平行试验的平均值，平行试验的相对误差不应大于 0.5%。

(3) pH 值测定

1) pH 试纸测定　用 pH1～12 的广泛 pH 试纸或 pH8～10 的精密 pH 试纸，先用蒸馏水蘸湿试纸一端后立即浸入电泳液，取出观察试纸干湿界面的颜面，比照 pH 值色卡确定 pH 值，此方法可用于 pH 值的粗略测定。

2) 酸度计测定

① 仪器和材料

酸度计	pHS-2 型
玻璃烧杯	50 mL
温度计	(0～50)℃
蒸馏水	电导率≤5×10^{-4} S/m
标准缓冲溶液	pH=9.20 用于测定阳极电泳液
	pH=4.00 或 6.86 用于测定阴极电泳液

② 操作步骤　按仪器说明书进行测定。

(4) 电导率测定

1) 仪器和材料

电导仪	
玻璃烧杯	50～100 mL
温度计	0～50℃
蒸馏水	电导率≤5×10^{-4} S/m

2) 操作步骤　按仪器说明书进行测定。

(5) 泳透力测定

泳透力系指电泳液在规定的电泳条件下（电压、时间、温度、固体分和 pH 值），深入被屏蔽电极电沉积的能力。测定泳透力有玻璃管法和钢管法二种方法，玻璃管法常用于测定较低泳透力的电泳液，钢管法用于高泳透力电泳液的测定。为叙述方便，此处均以测定阳极电泳液泳透力为例，对阴极电泳，方法完全相同，只要将电极极性反置即可。

1) 玻璃管法

① 仪器和材料

直流电源	0～400 V，2 A
泳透力测定装置	
玻璃屏蔽管	内径($\phi17\pm2$)mm×400 mm



测试电极　420 mm × (16 ± 0.3) mm × (1.0 ~ 1.2) mm 薄钢板
温度计　0 ~ 50℃
秒表
鼓风恒温干燥箱
玻璃烧杯　1 000 mL
架盘台称　感量 0.1 g
蒸馏水　电导率≤1×10^{-3} S/m
量尺

② 操作步骤　按产品标准的要求在烧杯中配制1 000 mL电泳液，搅拌均匀后移入泳透力测定装置中，保持液面至刻度线，并恒温 (25 ± 2)℃。

将测试电极擦洗干净，置于玻璃屏蔽管中，使电极下端与玻璃屏蔽管下端对齐，插入泳透力测定装置，将测试电极作为阳极，圆筒电极作为阴极，按产品规定的电压开始电泳，并同时启动秒表，电泳 3 min，切断电源，取出测试电极，立即用水冲洗，除去带出的电泳液，然后用量尺测取电极两面电泳沉积涂层的高度，取最高处读数，单位为 mm，重复测定三次取平均值，即为泳透力。

2) 钢管法

① 仪器和材料

电流电源　0 ~ 400 V，2 A
塑料圆柱容器　内径 $\phi54$ mm × 240 mm
钢管　内径 $\phi54$ mm × 200 mm，$\delta = 2.5$ mm
试样　230 mm × 15 mm，$\delta = 1$ m 钢条
电极板　用 180 mm × 100 mm 薄钢板，卷成高为 100 mm 的圆筒

② 操作步骤　将被测电泳漆按产品要求配制成 500 mL 电泳液，先倒 300 mL 左右于塑料容器中，将试样插入钢管内，下端对齐，并用导线将钢管与试样导通，然后将钢管置塑料容器中心，离底部 20 mm 处，用电泳液调整液面至 200 mm 高度，置阴极板上端与漆液的液面相齐。装置完成后，钢管试样接上正极，圆筒极板接上负极，按产品工艺规范进行电泳后，取出试样测量漆膜沉积高度。

③ 结果评定　漆膜在试样上沉积呈现三个区域，即完全沉积区 A 和完全未沉积区 C，以及两者间的过渡区 B，其中过渡区 B 凭经验估算，泳透力计算公式如下：

泳透力 = ［漆膜沉积高度 (A + 1/2B)］/ (试样浸入漆液高度) × 10%

重复进行三次测试，取平均值，即为泳透力。每次重复测定前，应将钢管内外表面沉积的漆膜洗净。

(6) 库仑效率的测定

1) 仪器与材料

库仑计
试板：5 000 mm × 120 mm，$\delta = 1$ mm 钢板
分析天平：感量为 0.001 g

2) 操作步骤　按库仑计操作说明书进行。

3) 结果计算

$$C_m = (m_1 - m_0)/Q$$

式中，C_m 为库仑效率，mg/C；m_0 为测定前试板质量，mg；m_1 为测定后试板质量，mg；Q 为库仑计批示的读数，℃。

测定结果取三次平行实验的平均值，每次测试结果的相对误差不应超过 3%，否则应重新进行测定。

2.6　电泳涂装废水处理

随着我国环境保护法的颁布实施，对工业废水的排放控制日趋严格。电泳涂装产生的废水含有机高分子物质、颜料及助剂等。对电泳废水治理有两条主要的途径，第一条途径是通过采用前述高效超滤技术，使电泳涂装形成一封闭的水循环系统，达到少无排放，这是积极的值得推荐的方法。第二条途径是一旦需要排放废水，则应对它进行净化处理，以达到国家的排放标准，用气浮法处理电泳涂装废水是我国近年来发展起来的新技术，具有处理周期短，自动化程度较高的优点，经过处理的废水，主要指标均达到国家标准的规定。

气浮法净化水的原理是在电泳废水中通入压力溶气水，并使之突然失压释放出大量的微细气泡，辅之以絮凝剂，使废水中的固体物质发生絮凝并依附于气泡上，从而上浮于水面，达到分离的目的，如图 4.4-2 所示。

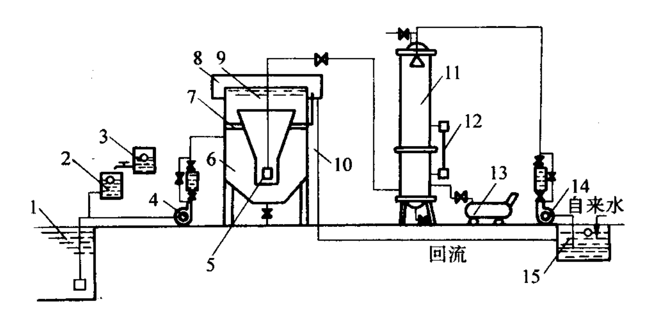


图 4.4-2　气浮法处理电泳废水流程示意图

1—废水池；2—水封箱；3—溶液箱；4—水泵；5—溶气释放器；6—反应室；7—集水管；8—浮渣槽；9—气浮池；10—预流管；11—压力溶气罐；12—水位指示器；13—空气压缩机；14—回流水泵；15—清水箱

其工作过程为，水泵 4 将废水池 1 中的电泳废水抽吸，并在吸水管端投放一定量的絮凝剂，经水泵叶轮搅拌混合送至气浮池反应室 6 进行絮凝，同时用回流泵 14 将部分清水送至压力溶气罐 11，用压缩空气加压形成压力溶气水，通过管道送至溶气释放器 5，在此突然失压而释放出大量的微细气泡并黏附絮凝物上浮至液面，在浮渣槽 8 中积聚，可定期将浮渣清除，处理过的清水则由安装在气浮池中部的集水管 7 回流至清水箱 15，照此循环往复即可达到废水治理目的。

2.7　电泳涂装漆膜常见疵病及防治方法

电泳涂装漆膜常见疵病主要有漆膜粗糙、针孔、花脸、阴阳面、缩孔、失光、水痕等，造成这些疵病的原因往往不是单一的因素，表 4.4-7 为常见疵病及其防治方法。



表4.4-7 电泳漆膜常见疵病及其防治方法

涂膜病态	产生原因	防治方法
涂膜粗糙	1）颜基比过高 2）槽液杂质离子过多，电导率过高 3）槽液中助溶剂含量偏低 4）槽液中混有机械杂质	1）补充低颜基比涂料 2）加强超滤、废弃超滤液 3）添加助溶剂 4）过滤去除杂质
针孔	1）电泳电压过高，电解反应过剧、产生气泡过多 2）助溶剂含量偏低 3）槽液杂质离子过高 4）槽液温度偏低	1）适当降低电压 2）添加助溶剂 3）超滤除去杂质离子 4）控制槽液温度
花斑	1）工件表面预处理不好、磷化膜不均匀 2）槽液附着表面，未及时洗净 3）槽液温度偏低	1）提高表面预处理质量 2）电泳后工件刚出槽尽快进行水洗 3）超滤除去杂质离子
阴阳面	1）槽液颜基比不合适，搅拌不均匀 2）工件在电泳槽中的位置不当 3）工件形状复杂，局部产生电场屏蔽	1）调整颜基比，控制搅拌速度 2）工件应保持在电场中心线与槽两边电极平行且距离相等 3）根据工件形状，适当布置辅助电极
缩孔	1）颜基比太低，颜料过少 2）表面前处理脱脂不彻底 3）外来油污污染电泳涂膜	1）补充高颜基比涂料 2）严格前处理工艺，尤其注意彻底脱脂 3）检查输送机构，挂具防止油滴污染涂膜
失光	1）槽液pH值失调 2）槽液中杂质离子过多 3）槽液温度太低、涂膜过薄 4）磷化膜粗糙	1）调整pH值 2）超滤除去杂质离子 3）适当提高槽液温度，增加沉积量 4）提高磷化质量，尽量采用细晶薄膜磷化工艺
水痕	1）前处理水洗不彻底 2）电泳沉积后，预烘干时间太短 3）涂膜冲洗后水滴从挂具上滴落到涂膜上 4）涂膜表面张力过大	1）严格控制水洗质量 2）加强预烘干过程 3）用导流板防止滴水，用压缩空气或鼓风吹干水滴 4）改善电泳漆涂膜表面张力
橘皮	1）槽液颜基比过小 2）助溶剂含量过低 3）电泳电压过高，涂膜过厚 4）槽液中低相对分子质量树脂增加 5）前处理水洗不净、磷化膜粗糙	1）补充颜基比较高的电泳漆 2）适当补充助溶剂 3）适当降低电泳电压 4）严格控制补充电泳漆质量 5）提高表面预处理质量
涂膜过薄	1）助溶剂含量偏低 2）颜基比偏高 3）pH值不当 4）槽液温度偏低	1）补充助溶剂 2）补加低颜基比涂料 3）调整pH值 4）适当提高槽液温度
涂膜过厚	1）槽液中助溶剂含量偏高 2）颜基比偏低 3）pH值不当 4）槽液温度偏高	1）废弃超滤液 2）补加低颜基比涂料 3）调整pH值 4）冷却降低槽液温度
工件内表面涂膜过薄（泳透力下降）	1）颜基比偏低 2）槽液中助溶剂含量偏高 3）槽液杂质离子含量过多 4）电泳电压偏低 5）槽液搅拌不良	1）补充高颜基比涂料 2）废弃超滤液 3）废弃超滤液 4）适当提高电压 5）加强搅拌、疏通管道、喷嘴

3 粉末涂装

粉末涂装系指粉末涂料涂布到清洁的（即经过表面处理）被涂物上，经烘烤成膜的工艺过程。

由于粉末涂料不含溶剂和分散介质，本身不能流动，只有熔融后才能流动。也不像液体涂料那样黏附在被涂物表面上。因此，传统的涂装方法几乎完全不适用，必须采用新的粉末涂装方法，它的特点如下。

1）根据粉末涂料的形态、形状和性质等选择能使粉末分散和附着在被涂物表面上的涂装方法。

2）成膜机理不同于液态涂料。它在烘干过程中经过热熔融、流平、润湿和反应固化等过程。



3）粉末粒子借助静电引力和熔融附着黏附在被涂物上，故要防止粉末脱落。

从涂装施工角度考虑，粉末涂料和液体涂料存在着差异。详见表 4.4-8。

表 4.4-8　粉末涂料和液体涂料的涂装性能比较

项目	粉末涂料	液体涂料
可使用的树脂	必须能热熔融的固体树脂	必须能分散在溶剂中的树脂
喷涂损失/%	<10	20～50
涂料回收使用	可能	不可能或困难
溶剂挥发	无	有
热损失	无	有
一次涂膜厚度	良好（厚）	薄
薄涂装	难得到平滑的涂膜	良好
涂装道数（道）	1	1～2
晾干	不需要	需要
边角覆盖性	良好	不良
更换颜色	困难	容易
涂料调色	困难	容易
自动化	易适用	适用

由此可见，粉末涂料是一种低污染、省资源的涂料。然而对于涂膜外观、薄膜化和低温固化等尚需进行研究。

3.1　粉末静电涂装法

粉末静电喷涂法是粉末涂料施工中应用最多的一种方法。该方法的出现使粉末涂料技术大大向前迈进一步。

粉末静电喷涂法的最大特点是：

1）工件不预热可室温涂覆；

2）粉末利用率高达 95%以上；

3）涂膜较薄（50～100 μm），且均匀，无流挂现象；

4）在工件的尖端和粗糙的表面均能形成连续、平滑涂膜；

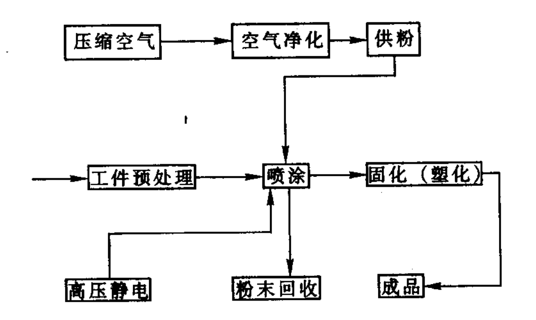
5）易于实现自动化生产。

（1）粉末静电喷涂原理

静电喷涂利用高压静电电晕电场原理。喷枪头上的金属导流杯接上高压负极，被涂工件接地形成正极。在喷枪和工件之间形成较强的静电场。当运载气体（压缩空气）将粉末涂料从供粉桶经输粉管送到喷枪的导流杯时，由于导流杯接上高压负极产生电晕放电，其周围产生密集的电荷，粉末带上负电荷，在静电力和压缩空气的作用下，粉末均匀的吸附在工件上，经加热、粉末熔融固化（或塑化）成均匀、连续、平整、光滑的涂膜。

（2）粉末静电喷涂工艺流程

粉末静电喷涂工艺流程：



工件预处理是为了增加金属基体与涂层的结合力。表面处理的质量直接影响涂膜的质量和寿命。其处理有机械和化学方法。粉末涂装的预处理一般包括除锈、脱脂、化学磷化或钝化等过程。不同材料预处理方法不尽相同，见表 4.4-9。粉末涂膜缺陷与预处理的关系见表 4.4-10。

表 4.4-9　各种金属材料预处理的选择

材料	一般情况	表面锈蚀情况下
钢和铁	脱脂、清洗、磷酸盐处理	喷砂、磷酸盐处理
铝（标准）	脱脂、清洗	铬酸盐处理
铝（压制品）	铬酸盐处理	铬酸盐处理
镁（标准）	脱脂、清洗	铬酸盐处理
镁（压制品、铸镁品）	铬酸盐处理	铬酸盐处理
热镀锌、钢铁、铜和铜锌合金	脱脂、清洗盐渍等	磷酸盐处理/铬酸盐处理、喷砂
电镀锌铁皮、电镀锌钢	脱脂、清洗	脱脂、清洗、磷酸盐处理、铬酸盐处理

表 4.4-10　粉末涂膜缺陷与预处理的关系

涂膜缺陷	原因及方法	
	产生原因	解决方法
异物油迹	1）异物的混入 2）铸物内部油污等异物	操作时不让异物混入，可用筛网除去 预热除去、油污严重高温钢灼烧脱脂处理
缩孔	1）脱脂不干净 2）除锈不十分彻底	脱脂的时间、配方及施工方法要正确 加强检查表面处理质量
针孔	1）磷化处理不当 2）预处理后水分未除尽	加强检查表面处理质量、控制磷化膜附着量 2～3 g/m² 加强检查表面处理质量
污点变色	1）脱脂不十分干净 2）除锈不十分彻底	脱脂时间、配方及施工方法要正确 检查预处理外观

涂层烘烤时要求炉温均匀，工件间保持一定距离、防止碰撞。各种粉末涂料随配方设计不同其固化温度和时间也不相同。

（3）粉末静电喷涂设备

静电喷涂法所需的主要设备：高压静电及发生器、供粉器、喷粉柜、粉末回收装置、静电喷粉枪和烘烤炉等。

1）高压静电发生器　高压静电发生器要安全、稳定可靠，使用寿命长。输出电压高而电流低，并带保护装置。另外体积小、重量轻、能耗低、操作方便。国内生产的高压静电发生器有晶体管和电子管两种。均有足够的输出功率，并装有击穿保护装置，当产生打火放电时能自动切断高压，保证人身安全。

在生产中一般采用 30～60 kV，电流值低于 300 μA。

电子管高压静电发生器工作特性：输出电压 40～120 kV连续可调。输出电流小于 300 μA，最大输出功率 100 W。

晶体管高压静电发生器工作特性：输出电压 0～180 kV连续可调，输出电流 100 μA、额定输出功率 180 W。

目前国内使用较多的是电子管的。电子管性能可靠，输出电压稳定，能耐超载。晶体管的体积较小，耗电少。也有二者结合的静电发生器，它集中了二者的优点。装倍压箱（装绝缘油）结构不紧凑，但使用可靠，维修方便。



2）静电喷粉枪　静电喷粉枪的作用是产生良好的电晕放电，使喷出粉末带最多的负电荷，喷出粉末均匀。为此，静电喷粉枪应具有理想的带电和扩散结构。

静电喷粉枪分手提式和固定式两种。固定式一般用于生产线。

① 静电喷粉枪的技术要求和参数

技术要求：

a）粉末粒子得到最大的电荷效果；

b）喷粉量和喷出图形可调；

c）应具有最大的安全系数；

d）能连续工作 8 h。

技术参数：

a）最高工作电压 120 kV；

b）喷粉可调直径范围 150～450 mm；

c）喷粉量：50～250 g/min；

d）沉积效率 > 80%。

静电喷枪还要考虑环抱效果（即环抱效率）。

② 粉末静电喷枪的带电结构。静电喷粉枪的带电形式分内带电式和外带电式两种。

a）内带电枪。是使粉末通过枪身内的极针与环状电极之间的电晕空间带电。空间的电场强度大约 6～8 kV/cm。喷枪与工件之间的外电场强度一般只 0.3～1.3 kV/cm。

b）外带电式喷粉枪。是通过枪口与工件之间的电晕空间使粉末带上电荷。这种喷枪的外电场强度大，一般可达 1～3.5 kV/cm。

这两种枪的主要差别在于：内带电喷粉枪的外电场强度小，不易发生反电晕现象。所以喷粉量大时，宜用该喷粉枪。另外对工件形状复杂、有凹角的更有利。外带电喷粉枪的外电场强度大，所以涂覆效率高，应用范围也较大，适用性强。目前已研制出内外带电相结合的喷粉枪。

③ 静电喷粉枪的扩散机构。静电喷粉枪的扩散机构的作用是使粉末分散均匀。扩散机构要根据不同形状工件而能改变喷涂图形和面积。并能减慢粉末的喷出速度，以防止喷涂时粉末在工件上产生“反弹”作用。

粉末扩散机构大致有如下几种：冲撞分散法、空气分散法、旋转分散法和搅拌分散法等。

a）冲撞分散式扩散机构。通过阻挡粉末来改变喷射速度和喷涂方式。调节导流体的位置、形状来改变扩散角的大小。这种扩散结构简单、操作方便。

b）空气分散法扩散结构。利用附壁效应分散法。空气把粉末送到外枪身和内枪身之间的部分，然后向前喷。分散粉末涂料用的空气通过内枪身的空间部分从内筒的前端穴部喷出。由于穴部呈喇叭状，因气流的附壁效应，气流在前端改变方向，从内侧给粉流以大约 90°相撞，撞后的粉末和分散气流都偏向各自的矢量合成方向。根据这一原理，把高速内枪身的分散空气力作为高速全部粉末涂料及空气混合流的力，那么喷枪的喷涂直径就可自由调节了。该种扩散机构可以实现远距离控制喷涂直径，且可以在操作时调节，枪头也不易积粉。

c）搅拌式扩散机构（即离心分散机构）靠离心力把粉末分散输送出喷枪口。该种形式的喷粉枪喷粉量和喷涂面积大。但结构复杂，改变图形要换喷杯，操作不便。

3）供粉器　供粉器是将粉末涂料连续、均匀、定量地供给喷枪，是静电喷涂中取得高效率、高质量的关键部件。

供粉器按结构一般有三种类型：压力式、抽吸式和机械式供粉器等。目前抽吸式供粉器用得最多，并发展了多种形式：振动型、搅拌型、流化床和外侧流化床抽吸式供粉器等。

① 压力式供粉器。压力式供粉器原理是经净化的压缩空气经送气管进入桶内，在喇叭口下形成旋流，使粉末呈雾状并从出粉管输入喷枪。喇叭头可随粉末的多少而升降。供粉的大小由调节压缩空气的压力来控制。一般容积为 15～25 L。该供粉器的缺点是不能连续加粉，不适用于自动化生产线。供粉压力一般为 0.1～1.5 MPa。

② 机械式供粉器。机械式供粉器主要在桶中装有能精确定量供粉的转盘式或螺杆式供粉器机构。一般供粉精度可达 2%～3%。供粉量由转盘式螺杆的转动速度来控制。

优点：供粉量大小不受压缩空气流量的大小而变化。宜于长距离供粉可达 20 m 左右。多用于喷涂生产线。

缺点：结构复杂。机械传动部分密封要求高。粉末易堵塞传动机械、造价高。现很少使用。

③ 抽吸式供粉器。抽吸式供粉器主要由射嘴、集粉嘴和粉斗组成。原理是净化的压缩空气由射嘴进入集粉嘴时，在射嘴和集粉嘴的间隙处形成渐缩段（文丘里原理），同时粉斗里的粉末被吸入集粉嘴的缩孔处（即混合段）经增压段后，含粉末的气流进入静电喷粉枪。

优点：结构简单、整机无活动部件易于制作、保养和维修。粉斗内积粉少，便于清扫和换色。少量粉末可喷涂，加粉方便。供粉气压适应性强（0.01 MPa 以上即可）。在一定的空气压力范围内，供粉量受压力波动影响较小。供粉量的调节可通过改变供气压力或改变射嘴和集粉嘴之间的距离来实现。供粉精度达 5%～15%。

目前抽吸式供粉器发展了多种形式。使用较多的为流化床抽吸式供粉器。抽吸式供粉器的工艺参数：

a）供粉器容积 0.04 m^3；

b）供气压力：0.01～0.2 MPa；

c）供粉量：50～250 g/min（可调）；

d）输粉管长度 5 m。

4）喷粉柜　喷粉柜可用金属板和塑料板加工，两者的比较见表 4.4-11。

表 4.4-11　用金属板和塑料板作喷粉柜的优缺点比较

优缺点	种　类	
	金属板	塑料板
优点	加工容易、价格便宜、牢固。易运输和清理	粉末易附着在内壁、易清扫、可小型化
缺点	粉末易吸附壁上、容积大、空气量大、喷涂效率下降，产生火花放电的机会多	制造较难、材料费用高（为金属板的 5～10 倍），易损坏

根据经济性、耐久性、易于施工等方面加以选定。金属板和塑料板组合的喷粉柜适用于自动喷涂生产线。若采用不锈钢做喷房、顶盖用聚乙烯板，则易清扫、换色快。

喷粉柜的大小取决于被涂物的大小、传送速度和喷枪的数量。设计喷涂柜时要考虑以下数据：

① 被涂物的最大长度、宽度和高度；

② 自动或手喷涂；

③ 传送速度；

④ 单位时间涂覆面积。

喷粉柜中空气流动有三个方向：向下吹、水平方向吸入、两种方向的组合。

向下吹的喷粉柜在底部有接收粉末的漏斗。适用于大型喷粉柜。背部通风型即水平方向吸入。此种喷粉柜适用于直线传送喷涂板状工件。底部和背部两个方向吸入的喷粉柜，空气流动均匀、有利于提高产品外观质量。

5）粉末回收设备　粉末回收设备直接关系到粉末涂料利用率和环境保护问题。因而设计高效率的粉末回收设备十分重要。实际生产中的粉末的附着效率为 30%～35%，并随



着工件的大小、形状、涂料特性和涂装条件而变化。

① 粉末回收装置应具备的条件

a）回收效率高（可达到 95%以上）。

b）回收的粉末能再用、连续作业性好。

c）占地面积和噪声小。

d）安全可靠，应备有防爆安全措施。

粉末回收设备分为旋风、布袋、旋风和布袋的组合，运输带和布袋的组合等回收设备。滤芯式喷室、滤芯型换色喷房在国外应用于工业化生产较普遍。

② 旋风式回收设备。旋风式回收设备是一次风（含尘气流）受导流板的作用强制旋转，以 25～35 m/s 的速度进入分离室，到近壁处含尘气流一面旋转一面上升。二次风则由侧壁上的喷嘴以 50～100 m/s 的高速进入分离室，并旋转直下，与一次含尘气流在近壁相遇，形成灰圈。同时含尘气流浓度不断增高，密度也逐渐加大，最后甩落入接收斗。

优点：设备尺寸小、占地面积小；粉末浓度高低、粉末密度大小及风量波动对回收效率基本无影响。

缺点：回收效率不高（一般在 80%～95%）。收集粉末的粒径在 10 μm 以上；压头（一般在 0.067 MPa 以上）损失较大；耗电大，噪声大。

③布袋式回收设备。布袋式回收设备的含尘空气吸入箱体均匀分布至各布袋内腔，经碰撞过滤，粉末附于布袋内壁或沉降于集粉斗中，净化的空气排除。

特点：噪声小、体积小、重量轻；吸尘效率高（99.5%）；省电。

缺点：换色较难。

为减少粉末堵塞布袋，通常采用振动、逆气流和脉冲式空气喷射等方法以使黏附在布袋上的粉末落入回收斗中。

布袋回收设备的主要影响因素是过滤速度和滤布材料。

过滤速度用下式计算

$$u_s = Q/A$$

式中，u_s 为过滤速度，m/min；Q 为处理风量，m^3/min；A，滤布面积，m^2。

过滤速度一般为 1～4 m/min。滤布用 208 工业涤纶布。

④ 其他回收设备。运输带和布袋组合式回收设备是在喷房底部加一条运输带，过喷粉末落在运输带上（带下抽吸），带移动到喷室的一端经空气吸收再用。该设备占地少、清洗困难。

滤芯式喷室将喷室与滤芯结合为一体。滤芯在喷室下面，排风扇放另一端。悬浮在喷室中的粉末经过滤后抽入供粉桶再用。该回收设备回收效率达 99%。占地少，换色较快。滤芯型换色喷房是一组滤芯用来回收悬浮在喷室中的粉末。换色时将一组滤芯换去另一组滤芯。此种回收设备在国外应用最普遍，因为它换色快。

(4) 影响粉末静电喷涂的主要因素

粉末静电喷涂工艺中影响涂膜性能的因素除喷涂工艺参数外，还与粉末涂料特性有关。

1）粉末粒度　粉末粒度对涂覆工艺性能的影响见表 4.4-12。

表 4.4-12　粉末粒度对涂覆工艺的影响

涂覆工艺	粒度的变化对工艺的影响（由大到小）
粉末流动性	逐渐变差
涂覆性	从难到易
被吹散倾向	从难到易飞
喷枪的堵塞	流畅到易堵塞
膜厚	从厚到薄

2）粉末电导率　粉末涂料的体积电阻对其施工性能有较大影响，详见表 4.4-13。

表 4.4-13　粉末涂料体积电阻对施工性能的影响

体积电阻/Ω·cm	施工性能
10^9 以下	易放出带电电荷、粉末粒子易脱落
10^{10}～10^{14}	施工性能好，在此范围内施工可得厚涂膜
10^{15}以上	粒子电荷不易放出、工件表面积累电荷、不能得厚涂膜

从上表中看出：静电喷涂施工中要求粉末粒子的体积电阻值应为 10^{10}～10^{14} Ω·cm 为好。

3）喷涂距离　喷涂距离的变化使电场强度产生变化，从而也影响涂膜厚度和粉末的沉积效率。喷涂距离与沉积效率的关系见表 4.4-14。

表 4.4-14　喷涂距离与沉积效率的关系

喷涂距离 /mm	沉积效率 /%	喷涂条件
250	100	喷粉量：60 g/min
300	91	喷涂时间：20 s
400	56	喷涂电压：90 kV

从上表看出，喷涂距离为 250 mm 时，沉积效率最高。

4）喷涂电压　喷涂电压增大，粉末附着量增加，但超过 90 kV 时，附着量的增加率变小。电压增大时膜厚的初始增长率增加，但随着喷涂时间的增长，电压对涂膜厚度增加影响减少。喷涂距离增大，电压对膜厚的影响减少。喷涂电压过高，会使粉末击穿，影响粉末质量。一般喷涂电压控制在 60～90 kV 内。

5）供气压力　供粉器的供气压力增大，沉积效率下降。其关系见表 4.4-15。

表 4.4-15　供气压力与沉积效率的关系

供气压力 /Pa	沉积效率 /%	喷涂条件
4.9	100	喷涂距离：250 mm
6.89	97	喷粉量：60 g/min
9.8	94	喷涂时间：20 s
14.7	88	喷涂电压：90 kV
19.6	84	环氧粉末

3.2　流化床涂装法

流化床法对热塑性和热固性粉末涂料均适用，对热容量小的工件不一定适用。流化床涂装法主要用于绝缘和防腐蚀涂层。在家用电器和生活用品的表面保护和装饰中应用广泛。

(1) 涂覆工艺原理

净化的压缩空气通入气室，气流均压后通过微孔透气隔板进入流化槽中，槽中的粉末涂料在压缩空气的搅动下上升悬浮，形成平稳悬浮流动的沸腾状态。预热到粉末涂料熔点以上温度的工件浸入流化槽中，接触到热工件的粉末涂料立即黏附、融熔在工件表面，工件取出加热烘烤形成一层连续均匀的粉末涂膜。

(2) 生产工艺流程

粉末涂料流化床工艺流程：

工件预处理→工件预热→工件蔽覆→流化床中涂覆→加热固化（塑化）→冷却→检验→包装

操作注意事项。

1）工件预处理是为了去除工件上的油脂、杂质、锈蚀等，以保证粉末涂膜的粘接力。可用溶剂清洗、喷砂处理以及磷化处理。

2）工件预热温度应高于所用粉末涂料的熔点，同时要考虑粉末涂料种类、工件的材料和大小，涂膜厚度等因素。实际应用中一般高于粉末涂料熔化温度20～50℃。预热温度过高，导致粉末涂料中高分子的裂解，产生大量气泡。预热温度过低，粉末不能完全熔化，则流动性差，涂膜不平滑、易产生针孔，且达不到涂膜厚度。

热容量大、要求膜厚的工件，则预热温度高，时间要长。

可用烘箱和高频感应加热。高频感应加热可显著缩短预热时间、节能和减少设备占地面积。

3）不需涂覆的部位应用夹具进行保护，也可选用耐温、不粘粉末的材料，如甲基乙烯硅橡胶薄片保护。

4）预热后的工件浸入流化床粉末中，浸入时间和形式对涂膜厚度和质量影响很大。

工件的浸入方向：工件浸入粉末中上端易积粉、涂膜厚，下端则涂膜较薄。因而要考虑工件浸入方式，避免粉末在工件上堆积。

工件涂覆时为使涂膜均匀，一般浸两次。第一次浸1～2 s，工件在流化床中转动、抖动、防止局部积粉。转速1 r/s，取出工件立即转向，再浸3～7 s，使黏附粉末熔化。再次浸涂动作与第一次相同，如要得厚涂膜可多次重复上次动作。二次涂是为了避免在涂层中形成气泡，转动和抖动工件是为了不使粉末黏附太快并使粉末黏附均匀。工件调向是为了消除积粉，保证涂膜厚薄均匀。

5）工件涂覆粉末后，需进一步加热固化（或塑化），加热温度应根据所用粉末要求而定。热固性粉末加热是使高分子树脂交联（固化）。热塑性粉末涂料加热是使高分子材料排列整齐、流平，使涂膜得到较好的光泽、力学性能和良好的耐化学腐蚀和绝缘性能。

6）加热后的工件需进行冷却。热塑性粉末涂料进行水冷，以增加涂层韧性，冷后产品进行检查、清理，如有缺陷（针孔、缩孔等）进行修补，合格品进行包装。

（3）流化床的结构

流化床涂装法的主要设备是流化床。流化床由气室、微孔透气隔板和流化槽三部分组成。

1）气室　气室的作用是将过滤、冷凝、油水分离净化的压缩空气，由集流状态进行分散，通过均压板降压后成为均匀上升的气流。

① 进气管。气室下部有进气管，其作用是将净化的压缩空气分散均匀。进气管有两种结构形式。一种是莲蓬形结构，它是一个圆弧面的多孔结构，压缩空气从多点输出，与气室底部碰撞后再上升，达到分散、均压的目的。另一种是环形盘香状结构，纯铜管弯成盘香状，下面开密集小孔，压缩空气经多孔向下喷出并分散，碰底板后反射向上、达到均匀目的。

② 均压板。均压板在进风管的上部，两块均压板水平放置。间距为30～40 mm，板上均匀钻有ϕ3～4 mm孔。孔应交叉（指二板的孔），以达到进一步使压缩空气均匀和降压。

2）微孔透气隔板　微孔透气隔板是流化床的心脏。它是保证粉末涂料在流化床中达到均匀、良好悬浮流化的关键部件。

① 对微孔透气隔板的要求。

a）孔径均匀一致。

b）透气率高。

c）机械强度好。

② 微孔透气隔板的类型及制作。

a）用环氧粉末制造。环氧透气隔板的组成；环氧粉末涂料，石英砂。其生产工艺为：

生产工艺流程：配料→模具准备→制坯→加热固化→脱膜→后热处理

将环氧粉末和石英砂混合均匀，用0.03～0.05 mm的聚酯薄膜或聚四氟乙烯薄膜（作脱模剂）粘于底板钢材上。

模具按隔板要求制作，应考虑收缩率：厚度收缩率可达10%～20%，径向收缩率达3%～5%；将混好物料倒入模具中，并加压、刮去多余物料，则隔板坯即制成。按粉末的固化温度和时间进行固化，固化后的板材其密度为1.75 g/cm^{3}左右，这可作称料的依据。固化后模具连同底板从烘箱中取出，再取下模具，稍冷后翻板取出垫底薄膜或硅橡胶片，脱膜后隔板同底板再放烘箱中，在相同固化温度下烘1 h后取出，冷却后即为环氧微孔透气隔板。

透气隔板厚度按流化床的尺寸大小而定，一般在6～14 mm范围内。若流化床直径大于700 mm时，则用玻璃纤维增强并浸环氧树脂漆的粗孔板置于上面隔板的上下表层，以增加其强度。也可用粗砂石英粉（40～60目）作底层增强。

b）用多层帆布制造。如流化床的尺寸小于ϕ300 mm，可采用4～6层帆布叠合制成透气隔板。帆布需用热水处理，干后再用。

c）用陶瓷制造。微孔陶瓷透气隔板机械强度高，孔径分布均匀，一致性好、透气率高。是较理想的透气隔板。微孔透气隔板还可用聚四氟乙烯、聚乙烯等材料制造。

3）流化槽　流化槽是存放粉末涂料，也是涂覆施工的场所，粉末涂料在流化槽中形成流动沸腾状。

流化槽根据工件的形状和大小，可以是圆形的，也可以是方形的。槽壁制成1:10锥度。

流化槽可用钢板、铝板、硬质聚氯乙烯板、有机玻璃板和环氧层压板制作。硬质聚氯乙烯板质轻、强度高，成本低，作流化槽较理想。

（4）流化床涂装法应注意的问题

1）粉末涂料的要求　粉末涂料颗粒为100～200 μm，占总重量的70%～80%，粉末颗粒形状尽可能一致，粉末要干燥。

粉末涂料的熔点、比热容、熔化热和热扩散能力均对涂膜厚度有影响。低黏度的粉末涂料可得到良好的涂膜，减少涂覆时间，提高生产效率。如用于流化床的低压聚乙烯粉末其熔融指数为5～8 g/10 min时，其涂装效果最好，涂膜质量优良。

2）气压和供气量　均压板的压降是流化粉末压降的1/3或更多些。为使粉末良好流化悬浮，供气量大约需要60～100 m^3/（m^2·h）。

此外，为获得高质量涂层还应注意：空气压力的稳定、压缩空气的净化、补加粉末的定量、涂覆时间的恒定、预热温度适宜等。同时流化床上部应装抽风回收系统。

（5）振动流化床法

如果在一般流化床结构上加振动机构则便是振动流化床，该流化床能使粉末悬浮流化特性更好，涂膜厚度均匀，还可减少粉末飞扬。对于直径大，粉末悬浮较高的流化床加上振动机构效果更好。

直径为ϕ450 mm的圆形振动流化床，有如下特点。

1）气室内用环形钢管丝网，它置于两均压板之下，可使上升气流均匀。

2）振动机构是采用电动机带动偏心轮和弹簧以产生振



动，振幅一般为0.2～0.3 mm左右，频率为50 Hz。

3）噪声小、结构简单、效果明显。

4）流化槽的槽壁有1:10的锥度。

国内有的工厂采用方形流化床，其尺寸达到550 mm×700 mm。

3.3 静电流化床涂装法

（1）静电流化床原理

静电流化床法与流化床涂装法有相似之处，又有较大区别，与静电喷涂法亦不相同，它的优点在于：

1）冷工件进行涂装，可保证产品质量；

2）涂膜较薄；

3）操作方便、易于实现机械化、自动化；

4）设备小巧、投资少；

5）对涂装形状复杂的工件效率高；

6）回收和供粉装置要求较低；

静电流化床法的原理是：在床身的粉末中放置一接负高压电极，当电极接上负高压时产生电晕放电，周围空气电离产生大量的自由电子。粉末在电极上下不断运动，捕获电子成为负离子粉末，这种粉末吸附在工件上。

（2）粉末涂装方法比较

静电流化床法，流化床法及静电喷涂法各具特色，各自的优缺点比较见表4.4-16。

表4.4-16 静电流化床法、流化床法及静电喷涂法优缺点比较

涂装方法	优　点	缺　点
静电流化床法	设备结构简单，回收和供粉装置要求较低，粉末屏蔽易解决，易实现自动化涂装，对喷涂形状复杂工件效率高，设备小，占地少，投资少，操作方便，冷涂装，涂膜薄，能保证产品质量	大型流化床工艺复杂，设备造价高，宜用于线材及小零件涂装
流化床法	涂膜较厚，适用于防腐、绝缘等工业领域。设备简单，操作方便，易实现机械化自动化生产	涂层质量受工件形状、大小、环境、温度、操作速度的影响。涂膜不合格修补困难
静电喷涂法	可冷喷涂，涂层均匀，可薄涂，涂覆效率高，操作简单，对大平面工件涂装效果更好，易于实现自动化生产	设备较复杂，要求高，造价高、换色较难

（3）工艺流程

1）静电流化床工艺流程　工件质检→表面预处理→工件蔽覆→静电涂覆→清理粉末→固化→拆卸蔽覆→清理毛刺→成品

2）工件涂装前的表面处理要求

① 在生产中有时会出现工件有缺陷。如装配松动、组件错位等。这种工件在涂装前易返修，涂膜形成后就难了。以致会造成废品。所以在涂装前必须对被涂零件进行认真的质量检查。

② 工件表面的油脂、毛刺、杂质和氧化皮等一定在涂装前清除，否则影响产品质量。如杂质颗粒残留表面，涂装后的产品形成凸瘤。毛刺若在电动机铁心中出现会引起放电击穿，并破坏表面光泽度。

处理毛刺、杂质和氧化皮的有效方法是喷砂，也有用手工清除的。

清洗油脂通常用汽油和三氯乙烯蒸气清洗。国外在管道内壁清洗时，采用高温高速蒸气清洗，余热可使表面干燥。从节能出发用水剂清洗的方法也正广泛使用。

③ 工件上不需涂覆的部位需进行蔽覆，其方式有两种，一种是用夹具进行保护，涂后将夹具取下，用气吹、真空吸等方法清理夹具上的粉末，再将工件送炉中烘烤固化。另一种方法是不对工件进行蔽覆而是涂装后用刷子刷、气吹等方法除去不涂部分的粉末。采用哪种方法视工件形状、运行方式和表面净化的要求而定。

3）涂装施工注意事项　为了保证产量、质量，静电流化床涂装要注意以下几点。

① 流化床内的粉末应有良好的流态化状态，粉雾要均匀。

② 电压一定时，工件离开电极的距离要适当，太远使涂层的均匀性差。

③ 粉末要干燥。压缩空气要经过三级油水分离器净化，否则影响产品质量。

④ 电场要均匀，气流也要均匀。集尘气流方向和粉末运动方向要一致。

⑤ 用调节工作电压和涂覆时间来控制膜厚。

⑥ 控制固化温度和时间，对电器零件讲，固化温度低、时间太短，涂层性脆、绝缘电阻低，绝缘性能下降。反之则涂层表面氧化，颜色加深，机械和电器强度反而下降。因此温度和时间由粉末的技术条件决定。还应保证烘烤炉温度均匀。

（4）静电流化床的组成

静电流化床设备一般包括涂覆室、高压静电发生器、电气和气动控制柜、回收系统和固化（或塑化）炉。如手工操作，则只有涂装室和高压静电发生器，再配简单的回收设备，用途就更广泛，可适用于实验室和小批量生产。

1）涂覆室　静电流化床涂覆室的结构与流化床相似，只是在床内透气隔板上增加一个电晕电极。床身用绝缘的非金属材料制成，如硬聚氯乙烯板、有机玻璃板和聚丙烯板。这些材料的连接可采用焊接、绝缘性好、安全。有机玻璃作床可观察工件涂覆情况，以保证产品质量，但电极和床壁接缝处要有足够的距离，以保证操作安全。

2）微孔透气隔板　微孔透气隔板置于床身和气室之间。隔板也可用粉末冶金、陶瓷烧结等方法加工，还可用环氧粉末和石英粉作隔板、多层细帆布作隔板。国外用多孔塑料板。

美国的3M公司用棚网结构进行充电，这种结构电极使粉末带电效果显著改善，可以克服针状电极产生的粉末崩落现象。电极采用如下方法制造。

① 使用孔状聚乙烯或其他孔状绝缘材料。

② 绝缘材料上装孔状薄膜，其下底面涂半导体材料（不接触粉末的那一面）。

③ 高压直流电源装置通过安全系统接到导电涂层（半导体材料）上，这就是棚网电极。

采用上述结构能使通过棚网的空气均匀地离子化，粉末



颗粒也均匀地充电。另外充电棚网由于采用孔状绝缘材料，从而不存在高的电荷区，减少了发生电弧的倾向。

3）高压静电发生器　高压静电发生器，无论采用晶体管或电子管结构，它们的波纹电压系数对静电流化床的涂覆质量均有明显影响。曾在高达 25% 的范围内进行试验，认为 1% 是最合适的波纹电压系数。高的波纹电压系数要增加直流电，而提高电压需要更大的安全空间，这就使设备庞大，成本增加，操作不安全。

试验证明，如果合理的工作电压和电流值已经确定，那么波纹电压系数是选择直流电源的最重要的参考因素。

4）回收系统　静电流化床的回收系统要求低，一般静电喷涂的喷粉量为 70～300 g/min。而沉积效率为 80%，即吸附工件上的粉末为 56～240 g/min，需回收的粉末为 14～60 g/min，而静电流化床涂覆用量为 10～30 g/min。相比之下，静电流化床法吸粉率高，回收粉末少。另外该法中气态粉末流速低，而未被吸附的粉末受重力作用仍降落在流化床中，只有少量微粉需回收，其粉尘浓度低。一台 400 mm×500 mm×600 mm 的静电流化床粉末消耗量为 15 g/min。因而可直接用布袋式回收设备，回收效率达 99% 以上。脉冲袋式回收设备更先进、吸尘效率可达 99.99%，但结构复杂、换色较难。

5）固化装置　涂覆好的工件在烘烤箱或烘道中固化（塑化），因此，固化炉的设计要考虑温度均匀，保温性好、造价低等诸因素。静电流化床法主要用于防腐和绝缘涂层的涂覆，对装饰性要求不高，可采用节约能源的远红外加热技术。高频感应加热用于涂层固化效果良好，加热时间短，设备使用方便，但价格昂贵，所以使用极少。

（5）影响静电流化床涂装的主要因素

1）粉末状态　静电流化床涂装要求粉末涂料应保持干燥，如受潮一定要进行干燥处理，一般在 40～60℃，8～10 h即可使用。

对流化床中的气压和回收气流进行调节，以达到控制粒度的分布。粉末的粒度分布范围愈窄愈有利于静电流化床涂装。以保证涂膜质量。

2）电场强度　根据在静电电场中，粉末涂料带电荷量的公式：

$$E = [Q(\varepsilon+2)]/[3\pi\varepsilon_0 a^2(\varepsilon-1)] \quad (4.4\text{-}3)$$

式中，E 为外加电场强度；a 为粉末颗粒直径；Q 为粉末颗粒的带电量；ε 为粉末的介电常数；ε_0 为常数，$\varepsilon_0 = 0.89\times10^{-11}$ F/m。

从上式看出电场强度与粉末的带电量成正比，又根据在静电场中带电的粉末粒子受库仑力而黏附在工件上，计算如下：

$$F = K(Q_1 Q_2)/r^2 \quad (4.4\text{-}4)$$

式中，F 为库仑力，N；Q_1、Q_2 为两带电粒子的电荷；r 为两带电粒子间的距离；K 为系数。

从上式看出：粉末粒子在静电场中，库仑力的大小与粉末粒子带电荷成正比，而与两粒子间的距离成反比，即粉末粒子带的电荷愈多，库仑力就愈大，则粉末粒子吸附在工件上愈牢。

又根据

$$E = u/d \quad (4.4\text{-}5)$$

式中，E 为外加电场强度；u 为输入电压；d 为工件与电晕电极间距离。

从式（4.4-5）中看出，当 d 不变时，若输出电压升高，则 E 愈大，又从式（4.4-3）看出 E 值愈大，则粉末粒子带电愈多，又从式（4.4-4）看出：粉末粒子带电多，则它在静电场中受的库仑力也大，粉末受吸附力强，在同样涂覆时间下涂层愈厚。

若要求电场强度为 1 kV/cm 左右进行涂覆，那么首先考虑工作电压尽可能低，这有利于涂覆工艺和设备的简化。对此，在工艺条件允许的情况下，调整工件与电极间的距离，可达到上述目的。如工件和电晕间距离为 30 cm，则在 30～40 kV 电压下就可静电涂覆。若电场强度太高，粉末涂层会产生反离子流，出现崩角，点坑现象。

3）电晕电极的位置　在开口的静电流化床中，电晕电极尽量靠近微孔透气隔板。在封闭式静电流化床中，低密度粉末区域的粉末又称气态粉末。相反则称液态特性粉末，工件在液态粉末中涂覆时，电晕电极尽量靠近微孔透气隔板。对于长的工件，要求粉尘高度足够，否则会击穿。在气态粉末中，粉尘盖过电极 10～30 mm 为宜，如电极高于粉层，则气态粉末浓度大大减少，工件上的粉层很薄。

4）流化床气压　流化床气压增大，气态粉尘高度增加，沸腾加剧，气态粉末浓度加大，工件上涂层厚度增加，而液态中工件涂层厚度变化不大。

5）回收气流　回收气流的大小和方向对涂层厚度和均匀度有影响。回收气流和流化气流方向一致为最佳。方向不同涂覆不匀，回收气流速度过大，使涂层变薄，微粉易抽走。

在国外静电流化床涂覆工艺应用较普遍，特别是涂覆绝缘涂层较多。如日本 20 世纪 70 年代用于涂覆线材，其结构较独特：在流化床的最上部加一块多孔板，使上层粉末浓度加大，涂层厚度增加一倍左右。

3.4　粉末电泳涂装法

（1）原理

粉末电泳（Electrophoretic Powder Coating，简称 EPC）。

EPC 是粉末涂装和电泳涂装的融合。在电泳树脂溶液中，把粉末分散在其中，并带上分散介质（树脂溶液）的电荷，这些带电荷的粒子间电极移动后析出，显示通常电泳涂装的性质。把分散介质称基料（B_i）；被分散的粉末粒子称分散粉末（P_0）。B_i 和 P_0 同时在电极析出以后，烘烤时同时构成涂膜成分。

P_0 和 B_i 用于粉末涂装的必要条件如下。

1）P_0 粒子有良好的电泳性能。粒子不一定粒度小的就好，而是要有一定的粒度分布。P_0 是由固体树脂和颜料组成，哪一成分都不溶于 B_i 的水溶液中，P_0 中的颜料不要均匀地分散在固体树脂中。

2）B_i 同 P_0 的树脂基本上有相溶性，固化时可自固化，或同 P_0 树脂进行交联，并同 P_0 的润滑性、电沉积性均要好。

现在工业化的 P_0 是环氧树脂。B_i 是环氧类的阴极电泳树脂（阳离子型树脂）。

（2）粉末电泳（EPC）涂装法的优点

① 能在短时间内得到涂膜（以秒为单位），涂装效率高，电泳槽体积小。

② 调节电压和电极的位置，能自由控制涂膜厚度，可得到厚 40～100 μm 的涂膜。

③ 可得到高性能涂膜。

④ 安全卫生，没有静电粉末喷涂中所担心的粉尘爆炸，无粉尘对环境及健康的影响，也无溶剂带来的危害。

⑤ 易回收，利用沉降法粉末可回收再用。

⑥ 电泳涂装与静电粉末体系的组合，可构成粉末静电电泳涂装的新工艺。

（3）粉末电泳的缺点

1）粉末电泳涂膜较厚，并含有水分，烘烤时易出现气泡、针孔、烘烤温度较高。

2）易产生缩边、溶液搅拌不均也会给表面带来影响。



(4) 粉末电泳生产工艺流程

粉末电泳的涂装工艺流程以汽车涂装为例加以说明。

粉末电泳汽车涂装过程如下：

磷化处理→粉末电泳→水洗回收→水洗干净→阴极电泳→水洗回收→烘烤固化→打磨→面漆

粉末电泳技术目前处于发展初期，它牵涉到树脂合成、分散技术、粉末制造、电化学等多学科。

(5) 影响粉末电泳的主要因素

1) P_0、B_i 的影响　P_0/B_i 和 P_0 的粒度对粉末电泳的性能影响很大。一般 P_0/B_i 和 P_0 变大时，涂膜厚度增加。

2) 电沉积条件的影响　电沉积电压和沉积时间对粉末电泳有影响，粉末电泳电沉积在很短的时间内达到一定的沉积量，据资料介绍，粉末电泳达到一定沉积量与一般电沉积涂料相比，沉积速度快 10～30 倍，电压增高涂膜增厚，但达到一定电压时反而下降。

3.5 粉末涂料热熔射喷涂法

粉末涂料热熔射喷涂法亦称火焰喷涂或熔射法。

(1) 原理

粉末涂料热熔射喷涂法的作用原理是：借助压缩空气将粉末涂料从熔射机的喷嘴喷出，并以高速通过从喷嘴外围出来的乙炔（或其他可燃气体）和氧气的火焰中，使其成为熔融状态喷射到被涂物上。

(2) 工艺流程

1) 粉末涂料熔射法的工艺流程如下：

表面处理→预热→熔射喷涂→淬火→机械加工→产品

热熔射法工件一般要预热，粉末粒度孔径为 0.180 mm (80 目)。

粉末涂料熔射法施工中冷却空气的量、火焰温度、粉末通过火焰的时间和距离等均会影响涂装效果。

2) 主要工艺参数　粉末涂料熔射法施工中的主要技术参数。

① 粉末喷出量：20～26 g/min。

② 喷射面积（涂层厚 30 μm）：10～15 m^2/h。

③ 涂覆效率：70%。

3) 特点

① 此法适用于熔融温度和分解温度相差比较大的树脂，如聚乙烯、聚酰胺、含氟树脂等，故涂层性能好。

② 此法获得的涂层比冷喷涂法获得的涂层厚。

③ 此法适用于大型工件及室外施工。

④ 此法操作难控制。

⑤ 涂层易氧化。

⑥ 此法施工中温度不易控制，涂装效果差。

⑦ 涂层厚薄不均匀，粉末损失大。

(3) 粉末熔射喷涂法主要设备

粉末涂料熔射喷涂法主要设备是喷枪。三个流体从枪头喷出，粉末从枪头中心的铜管喷出，同心圆环上的冷却空气喷出管主要防止枪身温度升高，使粉末在枪内不熔化。喷枪的外围是气体喷出管，氧气和乙炔混合气体通过喷出管形成火焰，粉末通过火焰熔融而附着于工件上。

此外，还有粉末散布法，喷涂法（工件预热）、低容量静电云雾室涂装法等，但这些方法工业化应用较少。

(4) 涂膜缺陷产生原因及解决方法

涂膜缺陷产生原因及解决方法见表 4.4-17。

表 4.4-17　涂膜缺陷产生原因及解决方法

涂膜缺陷	产生原因	解决方法
硬颗粒	1) 挤出机中残留物 2) 生产中带进杂质（环境、材料） 3) 过筛时带进粗颗粒 4) 预处理不干净 5) 新设备清理不净	1) 控制好挤出机转速和冷却 2) 换色时螺杆应清洗干净 3) 生产现场及设备要干净 4) 检查粉末中的杂质 5) 过滤筛要经常检查是否完好 6) 预处理要干净 7) 生产厂和使用厂均要清理干净
缩孔	1) 粉末生产过程中及存放时吸潮 2) 工件预处理不干净 3) 材料中的水分与溶剂 4) 施工中压缩空气中水分	1) 生产配方中加防潮剂，包装和存放在干燥的地方 2) 工件预处理后要干燥好 3) 制粉材料进厂要按标准验收 4) 空气过滤器、干燥器要定期排水和更换吸水材料
气泡	1) 粉末中的水分 2) 压缩空气中含水	1) 包装密封 2) 施工中取出粉末后，包装袋要密封 3) 压缩空气经油水分离后需干燥，过滤器、干燥器要定期排水和更换吸水材料
橘皮、桔纹	1) 粉末配方设计不合理 2) 流平剂性能差 3) 促进剂量多 4) 涂层不均匀	1) 根据材料的技术指标和制粉设备特征、合理设计配方 2) 流平剂按标准验收 3) 施工中务需涂层厚度均匀
不光滑、不平整	1) 固化不完全 2) 添加剂量不够	1) 严格控制固化时间 2) 合理设计配方、结合实验、确定合理配方

编写：吴　行（装甲兵工程学院）
刘昭辉（中国兵器工业总公司）
闫　瑞（装甲兵工程学院）



第5章　涂装中的安全与防护

涂装中的安全与防护，关系到操作者的安全和涂装任务的完成。涂装施工人员在上岗之前，必须进行相关的安全技术规程培训，掌握相应的安全涂装方法，严格执行劳动保护条例和操作规程，确保安全生产。

1　防毒

（1）涂装常接触的毒物

在涂装中，常接触的毒物主要有苯类、酮类、烃类、醇类、酯类和四氯化碳等溶剂，含铅颜料及胺类固化剂等。

1）苯类溶剂　如二甲苯、甲苯、苯等，这类溶剂的蒸气对人体有一定的毒性，主要影响神经和造血系统，长期接触苯蒸气被人体吸入后，出现头昏、头痛、记忆力减退，乏力、失眠、白血球减少、血小板和红血球降低等。另外，纯苯易引起皮肤干燥、发痒、发红等。甲苯和二甲苯的毒性较纯苯小些。

2）酮类溶剂　如环己酮、丙酮等，属于低毒类，对皮肤有轻度刺激，经常吸入可致头昏，但气味特殊。

3）烃类溶剂　如汽油、煤油等链烃类溶剂，特别是汽油，经常接触，皮肤易产生皮炎、湿疹和皮肤干燥。高浓度汽油蒸气吸入人体后，会损害神经系统和造血系统。松节油等环烃类溶剂，尤其是松节油，对人毒性较大，如接触高浓度的松节油蒸气数小时，可发生眼、喉及鼻黏膜刺激、头痛、眩晕、恶心及脉搏加快等症状，口服150 mL松节油可使人致死。

4）醇类溶剂　如甲醇，可经呼吸道、胃肠道和皮肤吸收，中毒后出现呼吸加速、黏膜刺激、运动失调、局部瘫痪、烦躁、虚脱、深度麻醉、痉挛、体温下降、体重减轻等症状；如果长期接触中等浓度甲醇蒸气，可导致暂时或永久性视力障碍和失明。又如乙醇蒸气吸入人体后，易出现轻微的黏膜刺激、兴奋、运动失调、失眠、麻醉、全身瘫痪等症状。

5）酯类溶剂　如乙酸乙酯、丁酯、酯等酯类溶剂，多用于硝基涂料等喷涂的稀释剂，这类溶剂的蒸气主要对眼、黏膜有刺激作用，长期接触易引起结膜炎，鼻炎、咽喉炎等症状。

6）醛类溶剂　如甲醛类，多用于乳胶涂料中，其蒸气对黏膜和皮肤有较强的刺激作用，长期接触甲醛蒸气，可引起眼部烧灼感、流泪、结膜炎、眼睑水肿、角膜炎、鼻炎、嗅觉丧失、咽喉炎和支气管炎，严重者可发生喉痉挛、声门水肿和肺水肿等。

7）四氯化碳　其蒸气刺激黏膜，损害人的神经系统和肝脏。

8）胺类固化剂　如乙二胺、已二胺、三乙烯四胺、多乙烯多胺等液体固化剂，常用于环氧涂料中，其毒性主要对皮肤、粘膜有刺激作用，易引起过敏性皮炎等症状。

9）铅颜料　如红丹、黄丹、铅白、铅铬绿、铅铬黄等，对人体都有不同程度的毒性，这些毒性可经呼吸道而吸入肺中，也可从口腔通过食物进入胃中以及从皮肤损坏吸收到血液中，引起慢性中毒，如日久后发生体弱易倦、食欲不振、体重减轻、脸色苍白、肚痛、头痛、关节痛等症状。

10）其他　如盐酸除锈蒸发的氯化氢气体，对眼和呼吸道黏膜有较强的刺激作用，长期接触高浓度，可造成慢性支气管炎、胃肠道功能障碍以及牙齿损害，对皮肤有刺激性，可灼伤皮肤。其他如碱液等，对皮肤都有较强的刺激性。

（2）预防措施

1）在室外喷涂施工时，操作者最好站在上风向，改善涂装环境，加强排风，以免吸人毒物。

2）在喷涂室涂装时，应安设排风扇或其他机械排风，同时要戴防毒面具操作。还可以采用水淋除涂料雾，进一步解决涂料雾对风扇和电动机以及周围环境的影响。

3）在大型物体内部（如客车、罐车、船舱等）涂装时，必须配带防毒面具、橡胶手套、工作服、脚盖等防护用具。内部涂装施工时间每次控制在30～40 min，最长不超过1h换人施工。

4）控制涂装场所有害气体浓度降到最高允许浓度以下，常用溶剂容许极限浓度见表4.5-1。

表4.5-1　常用溶剂容许极限浓度

溶剂	最高容许浓度 /mg·m⁻³	溶剂	最高容许浓度 /mg·m⁻³
苯	40	甲醇	50
甲苯	100	乙醇	1 500
二甲苯	100	丙醇	200
丙酮	400	丁醇	200
松香水	300	戊醇	100
松节油	300	醋酸甲酯	100
二氯乙烯	50	醋酸乙酯	200
三氯乙烷	50	醋酸丙酯	200
氯苯	50	醋酸丁酯	200
溶剂石脑油	100	醋酸戊酯	100

5）对于红丹防锈涂料等有毒性颜料的涂料品种（包括防污涂料），涂装时要采用刷涂，不要喷涂，以免飞沫吸人呼吸道引起中毒。

6）饭前洗手，下班淋浴。不要在涂装场所吃食物，操作后要用肥皂水洗脸，换衣服。涂装完毕后可用木屑加肥皂水或软泥加洗衣粉等代替有机溶剂洗手，以减少对皮肤的刺激作用。

（3）中毒治疗措施

以苯类溶剂中毒的治疗为例。

1）急性苯中毒治疗措施　在喷涂涂装中，如果涂装人员发生精神不快、眩晕、头痛、恶心、疲劳、抽搐、麻痹、不省人事、瞳孔放大、对光反应消失等症状时，说明是急性苯中毒，应立即将患者移至空气新鲜场所，使患者呼吸道通畅，保持环境安静，并给予氧气吸入，经过急救可使患者恢复正常。如中毒较严重，应及时送往医院治疗，使患者尽快恢复。

如果苯溶剂溅人眼内，应立即用清水彻底冲洗，并可局部用金霉素眼膏等。如处理后患者感到视力减退、模糊、复视或局部出血，应及时送眼科治疗。

2）慢性苯中毒治疗措施　可用西药药物治疗或其他方法治疗。

2　防火

涂料和常用的溶剂（除水溶性涂料外）是极易引起火灾的物质，其所用溶剂的闪点越低，挥发速度越快，越易燃。根据其化学危险性，可分为一级易燃品、二级易燃品和一般可燃品三个级别，见表4.5-2。



表 4.5-2　涂料和辅助材料危险品分级

一级易燃品（闪点在 28℃以下）	二级易燃品（闪点在 28～45℃之间）	一般可燃品（闪点在 45℃以上）
各种挥发性涂料、溶剂、稀释剂、脱涂膜剂、胶黏剂等	油性清漆、氨基清漆、沥青涂料、液体催干剂、液体固化剂等	防锈涂料、底漆、腻子及各种油性调合磁漆等

注：涂料和溶剂的闪点，是指液体表面上的蒸气和空气的混合物与火接触而初次发生蓝色火焰的闪光时的温度，用闪点可表明可燃性液体其发生燃爆或火灾可能性的大小，以便安全生产操作。

涂料常用溶剂的燃烧程度，是按照它的闪点、自燃点以及爆炸极限来确定其危险程度的，常用溶剂的易燃危险性见表 4.5-3。

表 4.5-3　常用溶剂的易燃危险性

溶剂名称	闪点/℃	自燃点/℃	爆炸极限（体积分数）/%	
			上限	下限
苯	-11	574	4.7	1.5
甲苯	5.5	576	7	1.5
二甲苯	24	531	5.3	1
甲醇	7	455	36.5	5.5
乙醇	11	414	18	3.3
丁醇	35	343	10.2	3.7
醋酸乙酯	-5	481	11.4	2.2
醋酸丁酯	18	370～410	15	1.7
醋酸戊酯	25	380	10.1	2.2
松节油	33.5	244	6.2	0.8
丙酮	17	575	13	2
环己酮	47	450	—	—
汽油	—	267	—	—
200 号溶剂油	33	—	6	1.4

（1）一般防火措施

1）涂料涂装人员必须经过防火安全知识的教育培训，并经考试合格后方能从事涂料作业生产。

2）涂料车间、工段、小组等必须建立严格的安全操作规程和防火制度，并随时检查贯彻执行情况，不能麻痹大意。

3）涂料涂装场所，禁止吸烟、穿带铁钉鞋、化纤服装和严禁携带打火机、火柴等引燃之物。

4）涂料车间需动火检修焊接时，必须先办理动火批准手续，批准后应停止涂料作业。动火前应先将作业场地30 m以内的涂料垢及各种可燃物质清扫干净，涂料桶、涂料槽要加盖密封，其空气中有机溶剂蒸气浓度不得超过爆炸下限的1/3，以防动火时引起火灾。

5）涂料车间必须设置强力通风和抽风设备，自然通风条件要好。调配涂料房、喷涂室以及烘干室，除应设局部通风外，还应随时测定混合气体浓度，以防达到危险极限。如有火灾危险，立即关闭通风和抽风设备。

6）涂料车间除了进行生产直接需要的材料外，不得积存大量易燃及可燃材料，以免引起火灾。

7）涂料车间、调配涂料房、烘房等的门窗应一律向外开启。

（2）电气防火措施

1）涂料作业场所的电气设备，必须由专职电工进行安装或维修。而且在安装检修电气设备时，应停止涂料作业。

2）涂料涂装场所使用的电气设备和照明装置，必须是防爆型的，如抽风机应用防爆型电动机，照明必须使用防爆灯具。

3）凡是喷涂设备，如喷涂柜、抽风机、喷枪、传送带等，均应安装接地装置，其接地电阻不应大于 10 Ω。各种送电闸刀、配电盘、断路器等，最好安装在室外和安全地点。

4）在静电喷涂中，为确保防火安全，电压不得高于80 000 V以上，喷枪与涂件距离不得少于 250 mm，以免电压过高或喷距太近产生放电引起火灾。

（3）烘烤防火措施

1）严禁使用有电阻丝外露的电烘箱、烘房等烘烤涂料，应用蒸汽、热风、自动烘干机等进行烘烤。若采用红外灯烘烤时，应将红外线灯固定在壁盒内，外面要加玻璃罩保护，以防漏电，造成火灾。

2）烘烤涂膜件时，不要急于放入烘烤设备，以防刚喷好涂料中的大部分溶剂的蒸气散布在烘箱里，遇高温造成火灾或爆炸事故。

3）在烘箱烘烤涂膜时，必须开动鼓风，以使溶剂蒸气不致积聚在烘箱内而达到爆炸极限浓度。如果烘箱无鼓风装置时，可延长室外晾放时间，使溶剂充分挥发。

4）大型烘箱、烘房应在其顶部装设通风管，并在适当位置装防爆门。如 15 m^3 的烘房或烘箱，至少应有 1 m^2 的防爆门面积，以供事故时起泄压作用。

5）应控制烘烤温度不得高于该涂料中溶剂的自燃点，以防引起自燃。

3　防爆

国内目前生产的涂料中的有机溶剂及涂料稀释剂的性质是易燃易爆，燃点（闪点）又都很低，粉末涂料虽燃点很高，但也无法抵挡静电打火时的高温。国内采用较多的涂装方法仍然是喷涂占绝大多数，由于涂装环保设备的生产还没有形成系列化的工业化产品，已有设备质量性能又都有差距，各涂装生产单位的重视程度和对其技术的掌握不同，所以，涂装生产中的防爆仍是当务之急。

（1）涂装生产中引起爆炸的原因

涂装生产中的有机溶剂挥发，尽管采取各种有效措施，最大限度地进行了控制，但仍不可完全避免，而目前国内因涂装方法多以喷涂为主，又加之通风排尘和回收设备上的差距，有机溶剂的挥发量，涂料的微细颗粒飞散的浓度是很大的，挥发溶剂等的超标准浓度，如遇温度过高和明火、火花等，就会引起燃烧和爆炸。产生爆炸的原因如下。

1）涂料中的有机溶剂燃点低，涂料的组成材料易燃烧所引起的爆炸，这是爆炸的主要原因。如国内生产的有机溶剂涂料的闪点（燃点），一般都在 24～45℃范围内，少部分燃点在 45～65℃以上。

2）涂料在涂装生产厂房或操作区域内，有机溶剂大量挥发在空气中，还有含溶剂或不含溶剂的涂料粉尘，当与空气组成混合气体并达到一定的浓度时，遇火即可燃烧爆炸。

（2）涂装作业现场的爆炸危险分级和防爆安全规定

关于涂装作业场所爆炸危险的分级和防爆安全规定，可参照《GB 50058—1992 爆炸和火灾危险环境电力装置设计规范》标准执行。

4　涂装安全生产措施

（1）新设备的使用要求

1）使用喷涂机及其他新型设备时，涂装人员应熟悉机器的保养规则及安全技术措施。

2）使用高压无气喷涂机前，应检查高压涂料缸，高压过滤器的螺母，各高压管路接头、气路接头是否旋紧。



3）为了使用安全，高压无气喷涂机的最高进气压力不能超过0.7 MPa。

4）在高压无气喷涂机停喷时，应及时将扳机自锁挡片锁住。在任何情况下，喷枪枪口不能朝向自己或他人。

5）电泳前，应严格检查电气设备，操作时，要穿戴好必要的防护用品。

6）以槽体为阴极进行电泳涂装时，应注意使工件与槽壁保持一定距离。

7）电泳涂装如采用阳极接地方式时，槽外配管应有绝缘设施，避免电流通过。

8）手提式静电喷涂设备的电源开关接通后，严禁移动静电发生器，以免发生事故。

9）静电设备的高压电缆线应悬空吊架，与其他电力线至少要保持50 cm的距离。

（2）其他涂装设备的使用要求

1）对所用的设备和工具，例如空气压缩机的贮气筒、油水分离器、烘房设备的鼓风、排气及防爆装置等，应在使用前进行检查。

2）喷涂机的油水分离器如果损坏，或者可靠性差，整机应停止使用。

3）使用压缩机时，应随时注意压力计的指针不得超过极限红线。

4）定期检查涂装场所电源开关及其他设备，如有不正常和不合格现象，应随即修理或更换。

5）大规模的水性涂料涂装（例如房屋建筑的墙壁涂装），电缆要有良好绝缘，必要时切断电源。

6）涂料库房的照明灯泡，应有防爆装置，照明开关应安装在门外。

7）室内涂装应有适当的通风设备，每1 h至少要更换两次空气。

（3）高空作业安全

高空涂装作业，指在高于地面2 m以上的狭隘场所进行涂装工作。高空涂装作业的事故往往是严重的，对人的危险性最大的是坠落和触电。对高空涂装作业人员要进行专门的教育训练，身体衰弱有病者，如患高血压病，神经衰弱症及癫痫者严禁参加高空作业。高空作业用脚手架、吊架等设备，涂装使用前应检查是否坚固可靠，一般试验是通过承受表面2～3倍实用负荷载重时为合格。高空脚手架及吊架，其旁边应设有1 m高的安全保护网，操作人员应系好安全绳索，并应经常检查绳索和安全网的强度，以防年久日晒雨淋失去规定的强度。

严禁在同一垂直线的上下场所同时进行涂装作业。在临街马路或人行道等处的梯子上操作时，需在附近设置临时围挡物或派专人指挥行人车辆绕道慢行。在室外高空场所作业要注意风的影响，事先要预想到由于突然刮起的暴风使作业姿势不安全而产生的危险，在这种情况下应暂缓涂装作业。不得随便用桶、箱子等物架在实习铺板上进行操作，谨防坠物伤人。在高空作业场所附近的电路应迁移或断电。

（4）箱内涂装作业及其安全措施

这里所谓的箱，除一般的箱式结构外，一般系指槽、地下室、船舱、钢板梁、箱形柱内部等通风不良、出入口受限制的场所。在这样闭塞的场所内部进行涂装作业和准备作业多伴随着危险，因为闭塞，空气置换不畅，使管理人员不能充分监督，事故不能及时发现，因而与高空作业一样是发生灾害事故多的作业。为防止箱内作业发生事故，必须遵守下列最低标准的安全措施，

1）预先检查和确认箱内状况

① 检查箱内有无残留物，调查喷出、泄漏的可能性，测定并区分开物质的有害、有毒或易燃、爆炸等的危险性。

② 检查和确认停止动力装置的处置状况，关闭管道。

③ 排除箱内的残留物。

2）进行箱内气雾的检查，以确认安全和考虑残留物的影响、空间的大小、作业内容等，准备防爆型通风换气装置、送风式面罩等。在进入箱内前应充分换气，如需在作业过程中仍需继续换气，换气量需每1 h更换20～30次。

3）严防静电产生，禁止用明火，尤其是在夜间涂装时，不得用蜡烛等明灯照明，应使用36 V照明灯或防爆式矿灯。

4）应配置看护人员，准备急救用品。进入箱内作业，必须穿戴好保护用具，并应定时换人入内操作。

（5）其他安全措施

1）随时清除涂装场地火源隐患及易燃物，检查消防用具的数量及有效与否。

2）涂装完毕后，应封闭涂料桶，清理工具及涂料，用毕的棉纱等要集中妥善保管并定时处理。

3）坚持穿戴安全防护用具，禁止穿短衣短裤涂装。

5 “三废”治理

“三废”是指涂装生产中产生的废水、废气与固体废弃物。在涂装过程中，各种固体废弃物相对而言危害较小，比较容易处理（如废擦拭材料可集中焚化），而排出的涂料雾、粉尘和废水相对而言危害较大，必须妥善处理，以防造成公害，污染环境。

5.1 废气的治理

废气中除主要含有各种溶剂蒸气外，往往还含有涂料雾与粉尘。废气的治理，应从严格控制废气的产生和消除废气中的有害成分两方面着手，以防为主，防治结合。

（1）改革工艺，减少或控制废气的产生

在喷涂过程中，涂料雾除了存在于工件表面上方以外，还有相当部分涂料雾，包括有机溶剂（苯、甲苯、二甲苯、丙酮等）飘浮于空气中污染空气。采用压缩空气喷涂时涂料雾较多，对空气污染较重；采用静电喷涂设备喷涂时，涂料利用率高，涂料雾最少；粉末涂料采用静电喷涂法时，以龙卷风收尘器作为粉末回收装置，能处理气流中较细的粉末，即使粉末的密度与气流的含尘量不同也能有效地吸收，经测定，对过筛0.180 mm（80目）的聚氯乙烯粉末，回收率可达95%以上，粉尘基本上得到了控制；对于大面积的工件，采用高压无气喷涂机喷涂，它是以压缩空气为动力，以高压雾化喷涂，并可采用黏度稍大的涂料，涂料内可不加或少加稀释剂，所以涂料雾少，对空气污染大大减小，与压缩空气雾化相比，可减少涂料雾近80%。钢铁结构件采用电泳涂装，以水作稀释剂，不用有机溶剂，对空气无污染，但要处理废水。近年来，采用了超滤装置，可以用循环回路来洗涤电泳涂装后的工件，涂料得到了回收，排入下水道的水基本上是清洁的。

（2）废气的治理

为了治理有机溶剂的污染，可采用活性炭吸附法、触媒燃烧法和直接燃烧法，处理烘干室和喷涂室排出的有害气体。

1）活性炭吸附法

① 吸附机理。活性炭具有高的比表面积，1 g重的活性炭总表面积可达500～1 000 m^2。利用其毛细管的凝聚作用和分子间的引力，可使有机溶剂蒸气吸附在它的表面上，而后当加热烘干时，被吸附的气体解析出来经冷却又变成液态，从而可达到回收溶剂的目的。

② 吸附设备。预处理设备；吸附罐；后处理设备；控制系统。

③ 工艺流程。过滤→抽风→冷却→吸附→解析→冷却



回收（即将有机溶剂挥发气体经过滤，抽风、冷却后送入吸附罐内，通过活性炭层吸收，直至饱和，再以一定压力的工业蒸气处理饱和的活性炭，使之解析出被吸附的溶剂气体，然后将解析出的溶剂气体与水蒸气混合物经冷却器冷却，并让其分层，最后回收有机溶剂）。

2）燃烧法　常采用触媒燃烧法和直接燃烧法处理高浓度、小风量的有机溶剂废气。

① 触媒燃烧法。将含有机溶剂的气体加热至 200～300℃，通过触媒层，进行氧化反应，可在较低温度下燃烧，热能消耗少。

② 直接燃烧法。将含有机溶剂的气体加热至 700～800℃，使其直接燃烧，进行氧化反应，分解为二氧化碳和水。燃烧时，需要另外加入燃料，余热可以利用。

5.2　废水处理

在酸洗、磷化、钝化和电泳涂装等工序排放的废水中，含有大量的酸和盐以及含有铬等有毒离子，若直接排放则危害极大。为此，必须经净化处理，并符合工业废水排放标准才能排出（见表 4.5-4 和表 4.5-5）

表 4.5-4　第一类工业废水最高容许排放浓度

序号	有害物质名称	最高容许排放浓度 /mg·L^{-1}
1	汞及其无机化合物	0.001（按汞计）
2	镉及其无机化合物	0.01（按镉计）
3	六价铬化合物	0.05（按六价铬计）
4	砷及其无机化合物	0.05（按六价砷计）
5	铅及其无机化合物质	1.0（按铅计）

注：第一类工业废水，指能在环境或动植物体内蓄积，对人体健康产生长远影响的工业废水。此类废水在车间或车间处理设备排出口，水质中有毒物质的最高容许浓度应符合国家的规定，不得用稀释方法代替必要的处理。

表 4.5-5　第二类工业废水最高容许排放浓度

序号	有害物质或项目名称	最高容许排放浓度 /mg·L^{-1}
1	酸碱废水	pH6～9
2	悬浮物（水力排灰、洗煤水、水力冲渣、尾矿水）	500
3	生化耗氧量（5d，20C）	60
4	化学耗氧量（重铬酸钾法）	100
5	硫化物	1
6	挥发性酚	0.5
7	氰化物（以游离氰根计）	0.5
8	有机磷	0.5
9	石油类	10
10	铜及其化合物	1
11	锌及其化合物	5
12	氟的无机化合物	10
13	硝基苯	5
14	苯胺类	3
15	造纸、制革、脱脂棉	<300

续表 4.5-5

注：其长远影响小于第一类的工业废水称为第二类工业废水。

废水处理按其处理程度和要求划分为三个阶段，即一级处理、二级处理和三级处理。

一级处理：是用机械方法或简单的化学方法，使废水中悬浮物或胶状物体沉淀，以及中和水质的酸碱度，这是预处理。

二级处理：是采用生物处理或添加凝聚剂，使废水中的有机溶解物氧化分解，以及部分悬浮物凝聚分离，经二级处理后的废水大部分可以达到排放标准。

三级处理：是采用吸附、离子交换、电渗析，反渗透和化学氧化等方法，使水中难以分解的有机物和无机物除去，经过这一级的处理，废水的水质可达到地面水的水质标准。

处理废水时可供采用的处理方法很多，要根据废水中含有杂质的成分和处理要求加以综合应用。常用的中和法、化学凝聚法、氧化还原法、生化法、离子交换法、吸附法等都可用于不同废水的处理。

编写：吴　行（装甲兵工程学院）



参 考 文 献

1 赵明桂．实用油漆涂装技术．长沙：湖南科学技术出版社，1996
2 叶扬祥，潘肇基主编．涂装技术实用手册．北京：机械工业出版社，1999
3 王树强．涂料工艺．北京：化学工业出版社，1996
4 国家机械工业委员会统编．初级涂装工工艺学．北京：机械工业出版社，1988
5 国家机械工业委员会统编．中级涂装工工艺学．北京：机械工业出版社，1988
6 周长庚．实用油漆施工技术．石家庄：河北科学技术出版社，1992
7 宿明．油漆工手册．北京：中国建筑工业出版社，1991
8 华玉鋆．实用油漆涂饰技艺．上海：上海科学技术出版社，1991
9 王锡春等．涂装技术．北京：化学工业出版社，1986
10 徐小洪等．涂装技术．北京：化学工业出版社，1988
11 居滋善．涂料工艺．北京：化学工业出版社，1994
12 战凤昌等．专用涂料．北京：化学工业出版社，1988
13 王光彬．涂料与涂装技术．北京：国防工业出版社，1994
14 （日）石塚未豊等．现代涂装技术指南．袁隐译．北京：中国计量出版社，1989
15 石渡淳介等．最新工业涂装技术．日本：幸书房，1997
16 （日）佐藤靖．防锈、防蚀涂装技术．陈桂富等译．北京：化学工业出版社，1987
17 王泳厚编译．涂料配方原理及应用．成都：四川科学技术出版社，1987
18 中国化工学会涂料学会，上海市经委技术开发处编．粉末涂料涂装应用，北京：中国展望出版社，1987
19 王泳厚．实用涂料防腐蚀手册．北京：冶金工业出版社，1994
20 李国莱等．重防腐涂料．北京：化学工业出版社，2000



第 5 篇

热 喷 涂

主 编 李长久 徐滨士

编 写 李长久 徐滨士 朱子新
谭 伟 韩志海 时小军

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第 1 章　概　　述

1　热喷涂涂层形成原理

如图 5.1-1 所示，用火焰、等离子射流、电弧等热源将粉末状（或丝状、或棒状）材料加热至熔融或半熔融状态，并加速（或雾化后加速）形成高速熔滴，以高速撞击基体，经过扁平化、快速冷却凝固沉积在基体表面形成覆盖层，这种材料成形方法称为热喷涂技术。

一般只要具有熔融状态，能形成熔融态粒子或似熔融态粒子的材料，均可以通过热喷涂形成涂层。

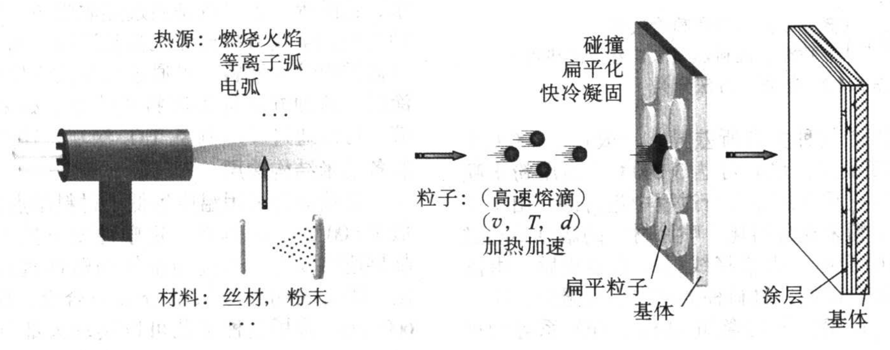


图 5.1-1　热喷涂原理示意图

当高温熔融粒子以高速撞击基体表面时，将发生液体的横向流动，导致扁平化，与此同时经快速冷却、凝固黏附在基体表面。整体涂层由大量粒子逐次沉积而形成。涂层的性能与涂层材料本身密切相关。选择合适的材料，可以获得具有优越的耐磨损、耐腐蚀、耐热、绝热、耐辐射等性能的保护涂层，也可获得使材料表面具有导电、绝缘、特殊光学、磁学、电学等性能的功能涂层。

在形成涂层的过程中，单个熔融粒子为形成涂层的基本单位，其行为基本反映了涂层形成的特点。整个过程包括三个基本过程：①喷涂粒子的产生过程；②喷涂材料粒子与热源的相互作用过程，在热源作用下，喷涂材料被加热熔化加速；同时还发生高温高速粒子与环境气氛的作用过程，特别对于金属材料，由于通常喷涂在大气气氛中进行，热源中空气的卷入，会导致喷涂粒子与气氛反应，如氧化等；③高温高速熔融粒子与基体（或已沉积形成的涂层）的作用，包括熔融粒子与基体的碰撞，与此同时伴随着横向流动扁平化，急速冷却凝固。整个过程是在数十微秒的短时间内完成的。这些基本过程对所形成的涂层的组织结构以及性能影响较大。如图 5.1-1 所示，对于给定的材料，描述高速粒子的参量一般主要包括粒子尺寸、速度与温度。喷枪系统、工艺参数等条件对涂层结构与性能的影响都主要通过这 3 个参数来实现。

2　热喷涂技术特点

热喷涂技术作为表面涂层方法之一，从施工和经济观点来看，具有以下特点。

1）涂层的基体材料几乎不受限制。可制备涂层的基体包括金属材料、无机材料（玻璃、陶瓷、石膏等）、有机材料（也包括木材、布、纸类）等。

2）涂层材料的种类选择范围广泛。只要具有熔点、且熔点远低于沸点或拟熔融态的材料均可用于喷涂，如金属及其合金、陶瓷、塑料以及它们的复合材料，此外，还能制成具有特殊性能的不同材料构成的复合涂层或叠加涂层。

3）喷涂施工对象基体的尺寸大小和形状不受限制，可以在整体表面上进行喷涂，也可在大型构件的限定表面上进行喷涂，这对大型构件的局部表面要求涂层时，是既经济又方便的方法。

4）基体母材的性能在喷涂过程中一般不变化。除火焰喷熔工艺外，在喷涂施工中母材受热温度低，从而使母材的组织结构与性能不发生变化，工件的变形可以忽略，因此热喷涂也可称为一种“冷工艺”。

5）涂层厚度可在较大范围内变化。由喷熔形成的涂层厚度可达数毫米。

6）可喷涂成形。热喷涂技术不仅可在材料表面形成涂层，还可以用来制造机械零件实体，即喷涂成形。该方法是先在成形模表面形成涂层，然后采用合适的方法脱去成形模后成为涂层成形制品。

7）涂层面积小时经济性差。对小零件进行喷涂或者所需涂层面积较小时，作为有用涂层结合在基体上的量占喷涂时消耗的喷涂材料的量较小，经济性差，在这种情况下改用电镀较适宜。

8）要注意操作间的通风。由于母材表面的前处理多数是采用喷砂处理且在喷涂中存在微粒飞散，有必要注意抽风换气。

掌握喷涂技术的特点，再根据表面涂层产品的形状、尺寸精度及其所需表面性能、设备经费和运行费用、作业地点的环境条件等，来综合考虑是否采用热喷涂方法。这样才能在保证涂层性能与质量的基础上获得热喷涂技术的最佳经济效益。

从施工角度看，作为形成涂层过程中的重要一环，为了保证涂层具有足够的结合强度，要求对被喷材料表面状态严格控制，经过清洗去污处理，获得清洁的表面，再通过喷砂获得具有一定粗糙度的、无氧化膜的活性表面。因此，整个热喷涂工艺过程应包括表面预处理、热喷涂过程及随后的后处理过程。

3　热喷涂方法分类

热喷涂方法一般按热源性质进行分类，并根据热源种类进行命名。常用的热喷涂方法可分为：火焰喷涂、等离子喷涂和电弧喷涂与其他方法。火焰喷涂是利用乙炔等燃料与氧气燃烧时所释放出的化学能产生热源，实现喷涂制备涂层的。如图 5.1-2 所示，火焰喷涂方法根据使用的材料种类与



火焰燃烧特性又分为普通粉末火焰喷涂法、线材火焰喷涂法、气体爆燃喷涂法与超音速火焰喷涂法。

- 热喷涂
  - 火焰喷涂
    - 粉末火焰喷涂
    - 线材火焰喷涂
    - 气体爆燃喷涂
    - 超音速火焰喷涂
  - 等离子喷涂
    - 大气等离子喷涂
    - 低气压等离子喷涂
    - 高频等离子喷涂
    - 水稳等离子喷涂
  - 电弧喷涂
  - 其他喷涂法
    - 激光喷涂，线爆喷涂法等
    - 冷喷涂，液料热喷涂，悬浮液热喷涂

图 5.1-2 热喷涂方法分类

燃烧火焰温度随燃气种类有所差异，一般在 3 000℃左右。氧乙炔火焰温度最高，焰心可达 3 200℃。当用粉末喷涂时，粉末的加热熔化是在加速飞行过程中进行的，由于火焰温度较低，为了使粉末充分熔化，喷涂材料的熔点不超过 2 000℃。线材火焰喷涂时，火焰将线材端部熔化后，由高速气体雾化形成熔滴，因此，材料种类基本不受限制，除一般的金属线材之外，高熔点的陶瓷如 Al_2O_3、ZrO_2 系等均可用火焰喷涂制备涂层。

气体爆燃喷涂和超音速火焰喷涂，也是基于燃料和氧气的燃烧，利用特殊的燃烧枪体获得的，焰流速度远远大于一般火焰，由此，粒子速度高，可获得高结合强度、致密的涂层。

等离子喷涂是利用钨极与水冷铜电极（通常作为阳极）之间产生非转移型压缩电弧，获得高温高速的等离子射流进行喷涂的。压缩电弧的等离子体温度可以高达 10 000℃以上，等离子射流的出口速度可以达到 800 m/s。等离子喷涂根据等离子电弧产生的方式与工作气氛通常分为大气等离子喷涂、低气压（又称真空）等离子喷涂、高频等离子喷涂与水稳等离子喷涂。大气等离子喷涂是在开敞的大气氛中进行喷涂，相对简单。而低压等离子喷涂则在压力与气氛可控的密闭室内进行喷涂，通过调整气氛可以控制喷涂气氛与熔融粒子的相互作用，如在惰性气氛中喷涂活性金属材料涂层，则可避免高温熔融金属粒子的氧化，减少涂层中氧化物的含量。随着气氛压力的增加，等离子射流明显增长、速度增加，但温度又有所降低，一般在 6 666 ~ 26 664 Pa 的压力条件下喷涂。采用高频电源产生的高频等离子，焰流速度较低，可以使喷涂材料充分熔化，由于高频等离子的产生不需要电极，且等离子气氛可控、并且可在离子气体中加入反应性气体，使其与喷涂材料相互反应，获得由喷涂材料和反应生成物构成的不同于初始材料结构的复合涂层，这种方法又称为反应热喷涂。

水稳等离子喷涂则是用水蒸气作为等离子气体，基于其高的热焓，可以获得功率高达 200 kW 的等离子射流，功率高，生产率高，喷涂效率可比普通的等离子大一个数量级，可有效地用于陶瓷材料的成形。

电弧喷涂是通过相互呈 15°~30°的两根金属丝之间产生的电弧热能将丝材端部熔化，利用高压气流将熔化的金属雾化后加速，获得熔融粒子流实现涂层的沉积。由于电弧温度高，一般熔融金属液滴的过热度高，因此，通过雾化气体加速的粒子形成涂层后，与火焰线材相比，与基体的结合强度高，生产效率高，成本低。采用两根不同种类的金属丝材可以制备伪合金涂层；利用管状粉芯丝材，也可以向涂层中添加具有其他功能的材料，如耐磨硬质碳化物相等。近年来采用超音速喷管加速雾化气流，实现了粒子速度的大幅度提高，同时雾化后粒子尺寸显著减小，可以获得致密、表面粗糙度较低的涂层。但应该注意的是随着粒子尺寸的减小，其在飞行过程中的氧化也将加剧，因此，需要考虑涂层中氧化物含量对涂层性能的影响。

传统热喷涂以粉末或线材等的固态材料为原料制备涂层。采用粉末材料时，当粉末的粒度小于 5 μm 时，存在容易在空气中吸湿结块，送粉均匀性变差的问题，难以制备均匀涂层。为了采用颗粒度小于 5 μm 的粉末制备涂层，近年来又提出了悬浮液热喷涂工艺。采用一定的溶液与喷涂微粉制成悬浮液，以液体为载体将粉末送入热源中实现喷涂材料的均匀供给。作为载体的溶液可以是简单的载体溶液，如水、乙醇等，也可以是通过热源受热后发生化学反应生成某种物质的金属有机或无机盐类溶液。当完全用金属有机或无机盐类溶液为原料，可通过化学反应生存目标沉积物质制备涂层，这种方法称为液料热喷涂。如采用钛酸丁酯乙醇溶液，可以通过反应制备 TiO_2 涂层。这种方法的特点是可以制备纳米结构涂层。

冷喷涂为采用温度远低于材料熔点的超音速气流（一般低于 600℃），将具有一定塑性变形能力的粉末加速到某一临界速度以上，通过与基体的塑性碰撞实现涂层沉积的方法。研究表明对于大部分金属合金，临界速度约为 500 ~ 600 m/s。采用这种工艺可以实现大部分金属合金的涂层沉积，如 Sn、Al、Zn、Cu、Ni 及其合金、Fe 合金等，也可以实现镍基高温合金、Cr_3C_2-NiCr 合金以及 WC-Co 合金涂层的沉积。由于在飞行与沉积过程中，粒子处于温度较低的固态，几乎不发生明显的氧化及组织结构变化，可以沉积与原料成分及结构基本相同的涂层。

不同的热喷涂方法使用不同的热源或动力源，表 5.1-1 给出了几种常用热喷涂方法使用的热源温度，以及喷涂粒子可达到的速度范围。

表 5.1-1 几种常用热喷涂方法的热源温度和可以获得的粒子速度

喷涂方法	热源温度 /℃	粒子速度/$m \cdot s^{-1}$
火焰粉末喷涂	≈3 100	30 ~ 50
火焰线材喷涂	≈3 100	100 ~ 200
气体爆燃喷涂	3 900	500 ~ 700
超音速火焰喷涂	≈3 100	300 ~ 500
等离子喷涂	10 000 ~ 15 000	100 ~ 400
电弧喷涂	5 000 ~ 6 000	100 ~ 300

4 涂层材料分类

等离子喷涂技术的发展，使可用于喷涂形成涂层的材料极为广泛。一般只要具有物理熔点的材料均可用于喷涂，包括：金属及其合金，无机陶瓷、金属陶瓷，有机高分子，以及这些材料的复合材料。对于在高温下分解的材料，如一些碳化物，可以与某些金属材料一起制造成复合材料，而实现喷涂。

从材料形态来看，可以线材、棒材或粉末的形态使用。对于粉末材料，基于送粉特性及经济性考虑，要求有一定的粒度及分布范围。一般金属粉末为 -105 ~ +53 μm，而陶瓷粉末多为 -44 ~ -10 μm。

热喷涂材料根据应用目的还可以分为耐磨损材料、耐腐蚀材料、耐高温材料、隔热热障材料等。常用的喷涂材料及其特征将在第 4 章中详细介绍，以下简单介绍几类典型的喷涂材料。

（1）自熔剂合金

自熔剂合金为常用的一类合金喷涂材料，是含有一定量

的B、Si元素的镍基、铁基、钴基或铜基合金，为了提高涂层性能，除了B、Si外，还含有Cr和C等元素。B、Si的加入使涂层形成后能够重新加热至1 000℃以上的高温时达到熔融状态，与基体产生牢固的冶金结合的同时，消除涂层内的孔隙，而充分发挥喷涂材料所具备的优越性能。B、Si元素的作用包括：①作为强还原剂，保护镍、铁、钴等元素避免氧化；同时，还原这些元素的氧化物，形成的硼硅酸盐熔点低、密度小、黏度小，易于浮在涂层表面，防止涂层氧化；②降低熔点，增加液固温度区间，提高液态金属的流动性；③降低表面张力，减少润湿角，增加润湿性能。此外，B和Si还具有强化作用，B通过与Ni、Cr形成化合物实现弥散强化，而Si则通过固溶达到强化。

这类自熔剂合金，通过涂层的重熔有效地消除孔隙，可与基体形成牢固地冶金结合，成为应用广泛的涂层材料。涂层的重熔可以使用火焰加热，或用高频感应加热，或在真空炉中加热来进行。应该注意的是因为加热温度超过1 000℃，所以不可避免地要产生变形及基体组织的变化。

(2) 陶瓷材料

陶瓷材料具有硬度高、熔点高、热稳定性好及化学性能好的特点，用作涂层可有效地提高基体材料的耐磨损、耐高温或耐腐蚀性能。Al_2O_3、TiO_2、Cr_2O_3、ZrO_2等氧化物为最常用的一类陶瓷喷涂材料。

Al_2O_3、TiO_2、Cr_2O_3常用于耐磨损零件，而ZrO_2主要用作热障涂层。纯ZrO_2在加热过程中随温度的升高，将发生从单斜晶→四方晶→立方晶的晶格转变。单斜晶向四方晶体转变伴随着体积收缩，而冷却时发生马氏体转变型的逆向相变，产生体积膨胀，将引起热应力，导致开裂。因此，对于实际使用的ZrO_2，为使其晶体结构稳定在立方晶，在加热冷却过程中，晶格类型不再发生变化，需要在其中加入一定量的Y_2O_3、MgO、CaO等。这种ZrO_2被称为稳定化ZrO_2。

(3) 金属陶瓷

碳化物由于高温稳定性差，一般用金属作胶黏剂制成金属陶瓷粉末进行喷涂，最常用的有WC-Co系和Cr_3C_2-NiCr系。WC-Co系中，Co的含量一般为12%～18%（质量分数）。在500℃以下具有优越耐磨损性能，为应用最广的耐磨材料。但在高温火焰中，部分WC将会发生脱碳分解。提高粒子的速度，降低焰流温度可有效抑制分解的发生。Cr_3C_2-NiCr系中，NiCr合金含量一般为25%（质量分数），在900℃以下，具有优越的耐冲蚀、耐腐蚀和耐磨损性能。

(4) 自黏性喷涂粉末

当金属粉末在热喷涂火焰中飞行，加热至一定温度时，粉末组分之间发生化学反应，生成金属间化合物，并伴随着大量热量的放出而提高粒子的温度，在与基体材料表面或已形成的涂层表面碰撞时有利于提高界面接触温度，甚至实现微观上的局部冶金结合，提高涂层的结合强度，这种作用称为自粘接效应。具有这类效应的喷涂材料称为自黏性喷涂材料。常用的自黏性粉末有Ni-Al和NiCr-Al复合粉末，其次Al与Co、Cr、Mo、Nb、Ta、W以及Si与Co、Cr、Mo、Nb、Ta、W、Ti等之中的一种或几种金属制成的复合粉末也具有自粘接效应。

除此之外，当难熔金属W、Mo、Ta等喷涂到熔点较低的钢铁材料表面时，也可以引起基体表面的局部熔化，从而实现冶金结合，提高结合强度，这类材料也称为自粘接材料。

自粘结材料除自身用来制备工作涂层外，常用作结合强度较低的工作涂层与基体之间的结合涂层，保证工作涂层在使用过程中避免剥离。特别是对于氧化物陶瓷涂层，一般在制备喷涂陶瓷工作涂层之前都要喷涂自粘接过渡层来提高陶瓷工作层的结合强度。

编写：李长久（西安交通大学）

第2章 热喷涂物理基础

1 燃烧火焰特性

利用燃料气体与氧气的燃烧放热反应获得高温火焰流，可进行火焰喷涂。最常用的燃气有乙炔、丙烷、氢气等。氧气与乙炔气体燃烧涉及的反应有：

$$C_2H_2 = 2C + H_2 + 229\ kJ \quad (5.2\text{-}1)$$

$$H_2 + 0.5O_2 = H_2O + 242\ kJ \quad (5.2\text{-}2)$$

$$2C + O_2 = 2CO + 222\ kJ \quad (5.2\text{-}3)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 569\ kJ \quad (5.2\text{-}4)$$

总反应为：

$$C_2H_2 + 2.5O_2 = 2CO_2 + H_2O + Q \quad (5.2\text{-}5)$$

上述反应完全进行所放出的热量 Q 为 53 396 kJ/m^3，理论最高温度为 3 250℃。表 5.2-1 给出了几种典型燃料气体与氧气燃烧时的火焰特性。在热喷涂时，要求火焰能在极短的时间内将喷涂材料加热至熔融状态，因此，火焰的热特性为重要因素。

表 5.2-1 三种燃料气体的热特性

燃料气体	分子式	含热量/$kJ \cdot m^{-3}$	火焰最高温度/℃	燃烧速度/$cm \cdot s^{-1}$	燃烧强度/$kW \cdot m^{-2}$
乙炔	C_2H_2	53 396	3 250	285	11.13
氢	H_2	10 247	2 800	483	6.57
丙烷	C_3H_8	86 033	3 100	81	4.82

在燃烧反应中，改变氧气和燃气的混合比，可以获得不同特性的火焰。使用碳氢类化石燃料，当氧气与燃气的混合比达到完全燃烧时，如式（5.2-5）反应中的比例为 2.5:1，该比例称为化学计量比，此时，反应充分、燃烧完全，最后得到燃烧产物 CO_2 和 H_2O，这种火焰称为中性焰。一般火焰又由焰芯、内焰与外焰构成。在此情况下，焰芯呈现光亮的蓝白色圆锥形，存在明显的轮廓。焰芯外部为淡白色的、微微可见的内焰。外焰从内到外颜色逐步从淡蓝色变为橙色。在大气气氛中，中性焰也只是存在于喷枪喷嘴出口处附近的白色光亮区，外焰部分因吸入空气中的氧，仍为氧化气氛。

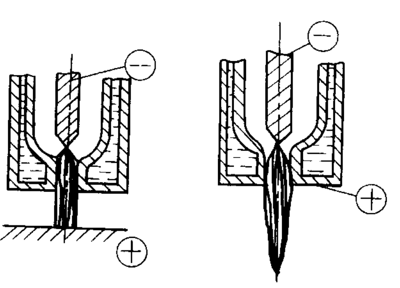
当氧气与燃气比小于化学计量比时，基本反应中的式（5.2-3）与式（5.2-4）不能完全进行，火焰中出现活性炭原子，称之为碳化焰，用此火焰加热材料时，活性炭原子将会吸附在材料表面，引起碳化、渗碳等现象。当火焰在空气中燃烧时，燃烧反应不足的氧可以从空气中补给，最终达到完全燃烧。

当氧与燃气比例大于化学计量比时，火焰中存在过剩的氧组分，称为氧化焰，将会引起材料的氧化。因此，在喷涂过程中一般常采用中性焰。

在氧乙炔火焰喷涂中，为了获得中性焰，氧、乙炔气体配比低于化学计量比，通常约为 1.1～1.2，不足的氧气由空气中的氧气补充。

2 等离子电弧

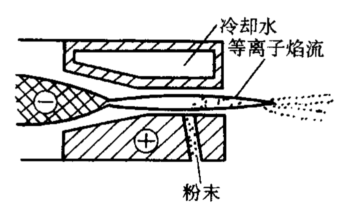
由等离子电弧产生的等离子射流为等离子喷涂的热源，如图 5.2-1 所示，一般是在水冷铜喷嘴（阳极）与钨极（阴极）之间产生。等离子电弧分为转移型电弧与非转移型电弧两类，如图 5.2-1a、b 所示。非转移型电弧是在钨阴极与喷嘴之间产生，以一定压力送入枪室的工作气体在电弧中电离后，沿喷嘴孔道喷出，产生高温与高速的等离子体射流。转移型电弧是在钨阴极和工件之间产生。当阴极与喷嘴和工件之间同时存在电弧时，又称混合型弧。等离子弧在电磁自压缩效应、喷嘴的机械压缩效应及水冷喷嘴产生的热压缩效应的联合作用下，电弧的弧柱细、场强高、热量集中、能量密度大，温度高达 10 000～15 000 K，沿喷嘴喷出的射流速度高、刚度大。转移型弧可用于焊接、粉末堆焊等，而非转移型弧可用于喷涂、切割。一般低气压等离子喷涂电源系统具有产生转移型电弧的功能，可以在低压保护气氛中产生转移型等离子电弧，实现对工件表面预热的作用，当工件接负极时利用电弧阴极斑点去除氧化膜的作用对表面进行清洁处理。



(a) 转移型等离子电弧 (b) 非转移型等离子电弧

图 5.2-1 等离子电弧产生原理示意图

图 5.2-2 为等离子喷涂原理示意图。将粉末送入等离子



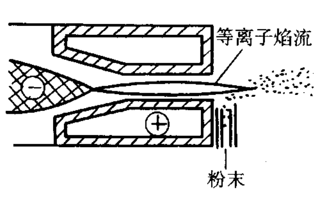


图 5.2-2 等离子喷涂原理示意图



焰流中，高温高速等离子焰流将粉末加热熔化并加速使其高速撞击于基体表面形成涂层。图 5.2-3 a、b 分别为等离子焰流的温度分布和速度分布实例。喷嘴出口附近的温度超过 10 000 K，由于如此高的焰流温度，通过适当控制射流速度可以熔化具有物理熔点的任何材料，所以可用等离子焰流实现喷涂的材料几乎不受限制。从图 5.2-3 可以看出，等离子射流的温度与速度尽管高，但其径向分布梯度非常大，为了让等离子射流有效加热粉末材料，有必要将粉末送入射流的中心区域。

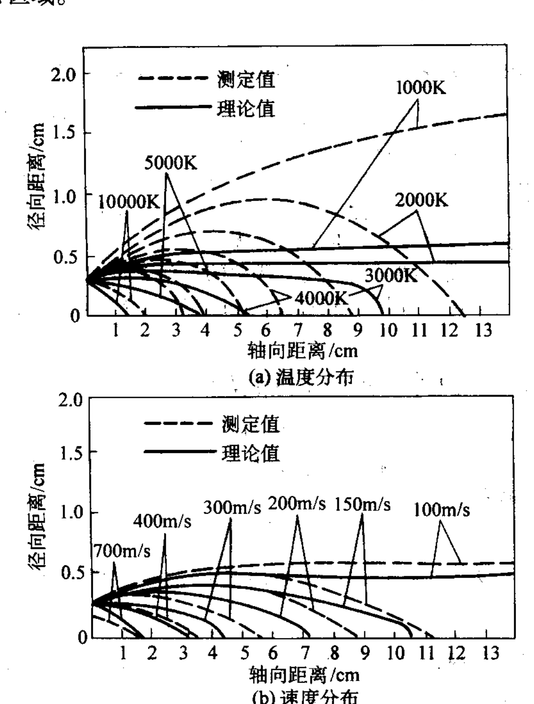


图 5.2-3　等离子焰流的温度分布和速度分布实例

3　焰流与喷涂粒子动量传输特征

3.1　线材的雾化

当采用线材或棒材喷涂时，送入热源的材料端部首先将在热源的加热下熔化，然后在雾化气流或热源自身的高速气流作用下雾化形成熔滴，随后在雾化气流的作用下加速，雾化条件决定粒子的尺寸。如图 5.2-4 所示，直径为 d_w 的线材端部熔化后将形成一直径为 d 的熔滴，在流速为 v_g 的气流中，所受的力有表面张力 F_s，重力 F_w（根据线材的相对角度方向不同）和气流对熔滴的拖曳力（或气动力）F_d。

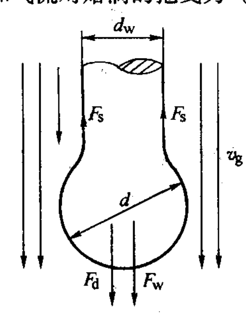


图 5.2-4　线材雾化示意图

表面张力与拖曳力分别为：

$$F_s = \sigma \pi d_w \tag{5.2-6}$$

$$F_d = \frac{1}{2} C_d A \ (v_g - v_0)^2 \rho_g \tag{5.2-7}$$

式中，σ 为液体的表面张力；v_0 为轴向送丝速度；ρ_g 为气流密度；A 为熔滴横截面积，$A = \pi d^2/4$；C_d 为阻力系数，是雷诺数的函数。

因此，形成熔滴的条件为：

$$F_d + F_w \geqslant F_s \tag{5.2-8}$$

由于一般 F_w 相对较小，可以忽略不计，上式可化为

$$F_d \geqslant F_s \tag{5.2-9}$$

考虑到 $v_0 \ll v_g$，将 v_0 忽略不计，由上式可得

$$d = \frac{1}{v_g}\sqrt{\frac{8\sigma d_w}{C_d \rho_g}} \tag{5.2-10}$$

上式近似给出了雾化参数对熔滴尺寸的影响。因此，熔滴的尺寸随雾化气流速度的增加而成反比减小，采用高速雾化气流可以获得尺寸细小的喷涂粒子。由于液滴的表面张力随熔滴温度的增加呈指数减小，因此，熔滴过热温度的增加可以降低熔滴尺寸。其次，熔滴的尺寸，与线材直径的平方根成正比，随直径的减小而减小。但是，随着雾化气流速度的增加，可能使线材端部呈现笔尖形，实际的有效直径小于线材直径，因此，理论估算的雾化熔滴的尺寸可能比实测尺寸大。

3.2　粒子的加速

(1) 粒子加速方程

气流对固体粒子的加速可以根据气固两相粒子的流体的作用考虑。如图 5.2-5 所示，设有速度均匀的气流，其速度为 v_g，气体密度为 ρ_g，在气流中的粒子直径为 d_p，密度为 ρ_p，沿气流方向的运动速度为 v_p，当忽略粒子的重力等其他作用力时，气流对粒子的作用主要为拖曳力。

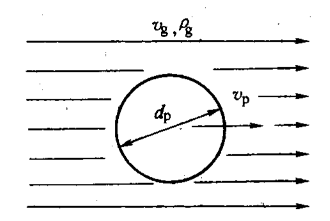


图 5.2-5　粒子在气流中的运动模型示意图

在上述条件下，拖曳力 F_d 可表示为：

$$F_d = \frac{1}{2} C_d A \rho_g \ (v_g - v_p) \ |v_g - v_p| \tag{5.2-11}$$

式中，C_d 为阻力系数，取决于雷诺数（Re）的大小，$Re = d\ (v_g - v_p)\ \rho_g/\eta_g$，$\rho_g$ 与 η_g 分别为气体的密度与黏度；A 为粒子截面积，$A = \pi d^2/4$。

根据牛顿运动定律，则有

$$m_p \frac{dv_p}{dt} = F_d \tag{5.2-12}$$

由 $A/m_p = \dfrac{3}{2 d_p \rho_p}$，即得：

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{3 C_d \rho_p}{4 d_p \rho_p} \ (v_g - v_p) \ |v_g - v_p| \tag{5.2-13}$$

上式变形后可得：

$$\frac{dv_p}{dx} = \frac{3 C_d \rho_g}{4 d_p \rho_p v_p} \ (v_g - v_p) \ |v_g - v_p| \tag{5.2-14}$$

式 (5.2-13) 与式 (5.2-14) 即为球形粒子在气流中的加速



方程，值得注意的是一般气流速度为粒子运动轨迹的函数，同时，粒子在运动过程中因速度的变化引起拖曳系数的变化，因此，在已知加速气流速度规律时，需要通过逐次计算获得粒子的速度。为了表征拖曳力与粒子加速度的方向，在拖曳力与加速方程的气流与粒子的相对速度用两项进行了表达，这意味着当粒子的加速使其速度超过气流速度时，气流对粒子将产生与运动方向相反的拖曳力，从而使粒子发生减速运动。

(2) 影响粒子加速的因素

由式（5.2-13）与式（5.2-14）可知，影响粒子在气流中的加速度的主要因素有气流速度及其分布、粒子的大小和密度，加速气体的黏度对粒子的加速也有一定的影响。粒子的加速度与气流速度和粒子速度差的平方成正比，与粒子的直径和密度成反比。因此，增加热源气流的速度可有效地提高粒子的速度。材料种类不同，密度将不同，其粒子加速度也不同。一般氧化物陶瓷的密度比金属小，在热喷涂中容易获得高速度。粒子直径与密度之积又可看作粒子的惯性，故粒子惯性越大，加速度越小。

从图5.2-3所示的典型等离子射流的速度分布看出，一般射流速度以其轴线对称分布，在喷枪出口处最大，随离出口距离的增加，速度降低，且在射流的径向速度梯度较大。为了通过等离子射流获得较好的加速，需要将粒子送进等离子射流的中心位置，即粒子的运动轨迹沿等离子轴线中心附近。近年来已实用化的三阴极等离子以及开发中的空心阴极等离子喷涂枪系统可以实现理想的粒子加速。另一方面，气体爆燃喷涂与高速火焰喷涂（HVOF）因采用枪内送粉，对于粒子的加速也是理想的热源。

图5.2-6为送入不同产生条件的等离子射流的颗粒尺寸约为20 μm的氧化铝粒子的加速特性。由于不同的工作气体产生的等离子的射流速度及其分布不同，粒子的加速特性也不同。在同样功率条件下，氮气为主气的等离子比氩气为主气时，粒子的加速度大，获得的最高速度也高。同时，因等离子射流的速度随电弧功率的增加而增大，也将提高粒子的加速度与达到的最高速度。从图所示结果还可以看出，氧化铝陶瓷颗粒在等离子射流中达到最高速度的位置尽管随功率有所变化，一般在距喷出口40~70 mm处，粒子达到最高速度后随距离的增加速度逐渐减小。

粒子送入等离子射流的方式与速度对粒子的运动轨迹将产生影响。对于等离子喷涂一般采用枪外送粉与通过阳极喷嘴的枪内送粉两种方式（见图5.2-7），与枪外送粉方式相比，枪内送粉方式更容易将粉末送入等离子射流的中心部位。当采用枪外送粉嘴时，颗粒大小与由送粉气流速度决定的粒子初速度对粒子的轨迹将产生明显的影响，因此，实际喷涂时需要调整送粉载气的流量，应保证大部分粒子经过等离子射流的高速区。

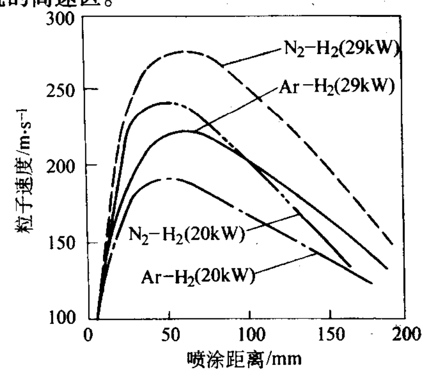


图5.2-6 送入不同产生条件的等离子射流的20 μm氧化铝粒子的加速特性

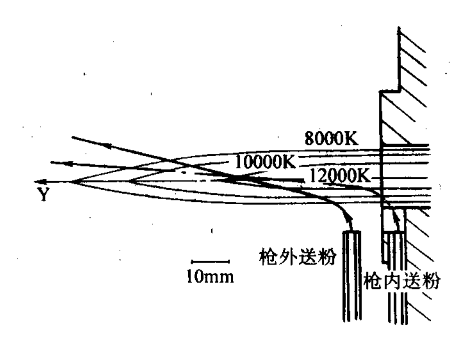


图5.2-7 枪外送粉与通过阳极喷嘴的枪内送粉示意图

当采用机械混合粉末制备涂层时，需要考虑因粒子材料的惯性不同会出现粒子运动轨迹的差异，即使混合非常均匀的粉末，沉积的涂层也会产生粒子分离而导致涂层组织不均匀的现象。这种现象特别是在采用金属陶瓷机械复合粉末制备复合涂层或梯度涂层时需要考虑。

另一方面，同时送入同一热源的不同材料因其热物理性能的不同，将会在同一喷涂距离处出现熔化程度不同的现象。

4 焰流与喷涂粒子传热特性

在温度为 T_g 的气流中，设有球形粒子直径为 d_p，温度为 T_p，在 dt 时间内气流传给粒子的热量为 dQ，则根据对流换热规律有：

$$dQ = hA\ (T_g - T_p)\ dt \tag{5.2-15}$$

式中，h 为气体与粒子的换热系数；A 为粒子表面积，$A = \pi d_p^2$。

设粒子热传导率较高，在 dt 时间内将热量 dQ 均匀传入粒子内部使其产生 dT_p 的平均温升，则有

$$dQ = \frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_p c_p dT_p \tag{5.2-16}$$

由式（5.2-15）与（5.2-16）可得：

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{6h}{\rho_p c_p d_p}\ (T_g - T_p) = \frac{6Nu\lambda_g}{\rho_p c_p d_p^2}\ (T_g - T_p) \tag{5.2-17}$$

式中，Nu 为努塞尔数，为热传导热阻与界面换热热阻之比，由下式给出：

$$Nu = \frac{hd_p}{\lambda_g} = 2 + 0.6Pr^{1/3}Re^{1/2} \tag{5.2-18}$$

式中，Re 为雷诺数；Pr 为普朗特数，$Pr = c_g\eta_g/\lambda_g \approx 1$，且

$$Re = \frac{\rho_g v_p d_p}{\eta_g} \tag{5.2-19}$$

式中，λ_g 为气体的热导率；c_p 为粒子的比热容；c_g 为气体的比热容；η_g 为气体的黏度；v_p 为粒子与气体的相对速度；ρ_g 为气体密度；其中下标 p 表示粒子参数，而下标 g 表示气流参数。

当不考虑对流对传热的影响时，$Nu = 2$。

实际上式（5.2-17）表示不考虑粒子内部的热传导特性，而假定 dQ 的热量在 dt 内使整个粒子温度升高 dT_p 的情况。只有当粒子的热导率很大，瞬时将热量传递给粒子而温度梯度很小时，式（5.2-17）才有效。这种情况称为等温粒子模型。对于金属粒子或粒子尺寸小于20 μm的陶瓷颗粒，一般可以按上述等温粒子去考虑。而当粒子尺寸较大特别是热扩散率较小的材



料，粒子的加热应考虑粒子内部的热传导。

式（5.2-17）给出了影响粒子加热速度的因素，加热速度随着气体温度和热导率的增加而增加，而与粒子的容积比热容（$\rho_p c_p$）和直径的平方成反比。除了上述因素，还需注意到对于粉末材料，由于粒子的加速和加热同时进行，速度的增加将会缩短粒子在热源中的停留时间即加热时间，而不利于粒子的加热熔化，因此对于同一热源，粒子的加热和加速的要求具有一定的矛盾性，需要合理的加热与加速的配合，对于等离子与普通火焰喷涂一般应在保证粒子达到完全熔化的情况下来提高粒子的速度。

当粒子内部的温度梯度不能忽略时，粒子的加热模型由图5.2-8给出，而数学模型则由下列微分方程组给出，通过数值求解微分方程可以了解粒子的加热与熔化特性。

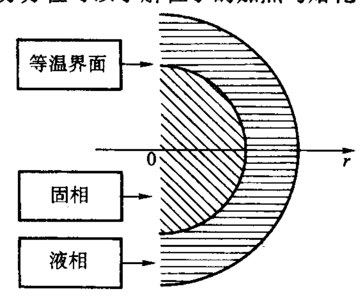


图5.2-8 考虑粒子内部温度梯度时的粒子加热模型

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\lambda_p r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right) = \rho_p c_{pp}\frac{\partial T}{\partial t} \tag{5.2-20}$$

$$Q = h(\pi d_p^2)(T_g - T_{ps}) - (\pi d_p^2)\varepsilon\sigma_s(T_{ps}^4 - T_g^4) \tag{5.2-21}$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_m = \frac{1}{\rho_l \Delta H_m}\left[\lambda_{pl}\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_m - \lambda_{ps}\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_m\right] \tag{5.2-22}$$

式中，T_{ps}为粒子表面温度；T_g为气体温度；ΔH_m为熔化潜热；σ_s为斯蒂芬-波尔兹曼常数；λ_{pl}为液体热导率；λ_{ps}为固体热导率；Q为输入粒子的热量。

5 金属合金熔滴飞行过程中的氧化行为

5.1 金属氧化的基础

金属的氧化是指金属与氧化性介质反应生成氧化物的过程。除极少数贵金属外，几乎所有的金属都会发生氧化。一般金属材料在室温下氧化反应缓慢，而在相对较高的温度下其氧化反应才剧烈并有破坏性。金属氧化的概念有狭义和广义之分，狭义的氧化指金属与氧形成氧化物的反应，可用下式表示：

$$2aM + bO_2 = 2M_aO_b \tag{5.2-23}$$

广义的金属氧化是指金属除与氧反应外，还与含硫、碳、卤素及氮等气体介质反应形成金属化合物的过程。这里只讨论金属与氧形成氧化物的反应。

一般来说，金属的氧化过程是从表面开始的。首先气氛中的氧吸附在金属表面，其后发生氧化物形核，晶核沿横向生长形成连续的薄氧化膜，氧化膜沿着垂直于表面生长使其厚度增加。其中，氧化物晶粒长大及氧化膜生长是由正负离子持续不断通过已形成的氧化物的扩散提供保证的。许多因素影响这一过程，内在的因素有金属成分、金属微观结构、表面处理状态、氧化膜性质等；外在的因素有气氛成分、流速、温度等。

在金属氧化所需的热力学条件满足的情况下，金属氧化的速度是由动力学过程控制的。不同的金属或同一金属在不同的温度下，遵循的动力学氧化规律不同。氧化规律是将氧化物增重或氧化膜厚度随时间的变化用数学式表达的一种形式。而氧化速度则是单位时间内氧化增重或氧化膜厚度的变化。大多数金属和合金的氧化规律一般分为5类，如图5.2-9所示。

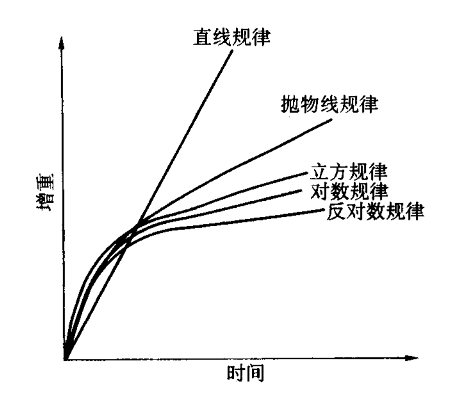


图5.2-9 金属氧化的5种动力学曲线

1）直线规律　氧化增重（试样单位面积的质量变化y或Δw）或氧化膜厚度（ξ）与时间（t）成正比，即：

$$y = kt \tag{5.2-24}$$

式中，k为氧化速度常数。将上式微分，得：

$$\frac{dy}{dt} = k \tag{5.2-25}$$

因此，符合这种规律的金属和合金氧化时，其氧化速度恒定。例如，碱金属和碱土金属氧化时都符合直线规律。但这种金属一般不具备抗氧化性能。

2）抛物线规律　氧化增重或氧化膜厚度的平方与时间成正比，即：

$$y^2 = 2kt \tag{5.2-26}$$

式中，k为抛物线速度常数。将上式微分，得：

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \tag{5.2-27}$$

氧化速度与膜厚成反比，即随氧化时间延长，氧化膜厚度增加，氧化速度越来越小。当氧化膜足够厚时，氧化速度小到可以忽略。因此，符合这种氧化规律的金属和合金是具有抗氧化性的。大多数金属在实用的温度范围内氧化时都符合抛物线规律。

抛物线速度常数是一个相对重要的参数，它与温度成指数关系，即：

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{5.2-28}$$

式中，k_0为常数；Q为激活能，表征氧化过程进行的难易程度。

3）立方规律　氧化增重或氧化膜厚度的立方与时间成正比，即：

$$y^3 = 3kt \tag{5.2-29}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y^2} \tag{5.2-30}$$

式中，k为速度常数。与抛物线规律相比，这类金属的氧化速度随氧化膜厚度增加以更快的速度降低，说明这类金属的抗氧化性更好。但这种情况仅出现在中温范围和氧化膜较薄的情况下（5～20 nm）。

4）对数规律　当金属在低温（一般小于300～400℃）氧化时或在氧化的最初始阶段，这时氧化膜较薄（<5 nm），表达式可写成：

$$y = k\ln(t + c_1) + c_2 \tag{5.2-31}$$

$$\frac{dy}{dt} = A\exp(-By) \tag{5.2-32}$$

上两式中，k，c_1，c_2，A，B都是常数。反应的初始速度很快，但随后很快降至很低。Cu、Fe、Zn、Ni、Al、Ti

和 Ta 的初始氧化都符合对数规律。

5）反对数规律 与对数规律情况类似，动力学表达式如下：

$$\frac{1}{y} = c - k\ln t \tag{5.2-33}$$

$$\frac{dy}{dt} = A\exp\left(\frac{B}{y}\right) \tag{5.2-34}$$

上两式中，k，c，A，B 都是常数。室温下，Cu、Fe、Al、Ag 的氧化符合反对数规律。

实际情况下金属的氧化规律往往比较复杂，随温度、时间和气氛不同，金属的氧化规律发生变化。如 Cu 在 300～1 000℃遵从抛物线规律，在 100℃以下则遵从对数规律。Fe 在 500～1 100℃按抛物线规律，在 400℃以下遵从对数规律。

5.2 热喷涂金属粒子的氧化

在传统热喷涂过程中，由于采用高温热源，如高温等离子、电弧、燃烧火焰等，通常粉末粒子或线材被加热到熔化状态。当采用热喷涂工艺在大气气氛下制备金属和合金或金属陶瓷涂层时，由于空气的卷入，就难免会产生金属粒子的氧化。当采用火焰喷涂工艺时，由于焰流中本身就有一定浓度的自由氧存在，也会造成一定程度的粒子氧化。虽然对于一些高速喷涂工艺来说，如气体爆燃喷涂与超音速火焰喷涂等，由于粒子的速度较高，粒子在焰流中滞留时间短，但粒子仍然经历了表面熔化的热过程，也会发生一定程度的氧化。这些氧化物将以夹杂的形式存在于制备的金属涂层中，由于氧化物的脆性特点以及与母体金属的线胀系数一般不同，可能会造成涂层的脱离，而且涂层中氧化物的存在会影响涂层的耐腐蚀性能以及其他力学性能。另一方面，利用涂层中氧化物的高硬度也可提高涂层的耐磨性能。因此，热喷涂过程中金属粒子的氧化问题是影响涂层使用性能的关键的因素之一。

（1）影响热喷涂金属粒子氧化的主要因素

一般认为，金属粒子在喷涂过程中的氧化主要分为两个阶段，如图 5.2-10 所示。一是在粒子送入高温气流后的整个飞行过程中；二是粒子碰撞基体扁平沉积后，但仍受高温气流的作用时。但究竟哪一个阶段是控制粒子氧化的主要阶段与金属粒子的颗粒大小密切相关。

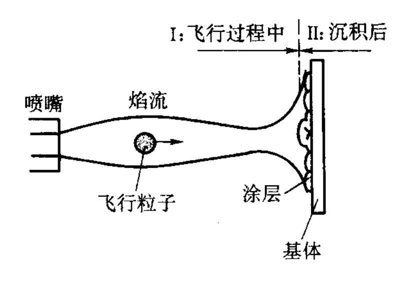


图 5.2-10 热喷涂过程中金属粒子发生氧化过程示意图

一般来说，粒子的氧化包括新鲜金属表面的快速初始氧化及随后的通过表面氧化膜进行的扩散控制的氧化过程。在热喷涂的高温条件下，一般为抛物线氧化规律。因此，除了材料本身的成分及抗氧化性等对粒子氧化产生一定影响外，金属粒子的氧化程度主要与气氛中氧浓度、粒子温度、粒子在高温区的滞留时间以及粒子的比表面积有关。

粒子的直径不仅决定了粒子在焰流中的加热加速特性，还决定了粒子的比表面积。因此，粒子大小将对粒子的氧化产生较显著的影响。

当喷涂材料一定时，金属粒子的氧化程度主要取决于所采用的喷涂方法（如电弧喷涂、火焰喷涂、等离子喷涂、超音速火焰喷涂等）与喷涂工艺参数（如热源功率、氧燃比、送粉方式与位置、喷涂距离等）。

还有一些研究者发现，飞行过程中的熔融粒子由于粒子速度与气流速度的不同，在较大雷诺数时，可能造成熔融粒子内部的涡流，使表面的氧化膜被卷入内部，并造成表面新鲜金属的再次氧化，从而加重了金属粒子的氧化程度。

（2）热喷涂金属粒子氧化机制模型

大量的研究结果表明，粒子的直径是影响粒子氧化的重要因素，它不仅影响粒子在高温气流中的加热加速特性，而且显著影响粒子的比表面积。金属粉末粒子的含氧量与粒子直径的关系可用下式表示：

$$W_o = kd_p^n \tag{5.2-35}$$

式中，W_o 是粉末粒子的含氧量，%；d_p 是粒子直径，μm；k 与 n 是与喷涂方法、工艺参数、喷涂材料有关的系数。图 5.2-11 为超音速火焰喷涂高温合金 MCrAlY 时，涂层与收集的飞行粉末的氧含量随粉末平均直径的变化，由该结果得到 k 与 n 的值大约为 144 000 与 3.4。

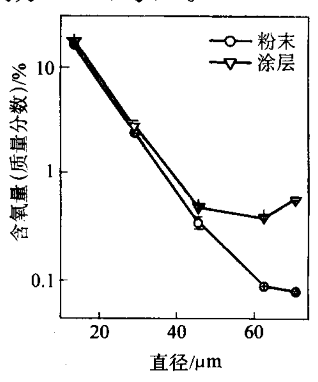
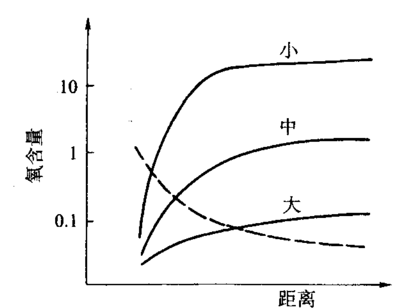
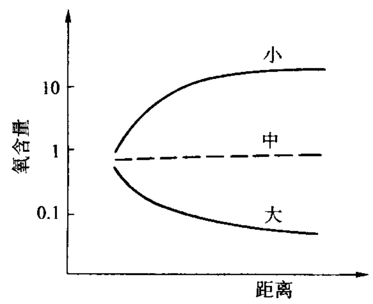


图 5.2-11 涂层与收集的粉末含氧量随粉末直径的变化规律

在粒子的飞行过程中，粉末粒子的含氧量将随喷涂距离的增加而增加，不同粒度的粉末氧化的程度不同，如图 5.2-12a 中实线所示。3 条实线曲线分别代表 3 种粒度粉末飞行过程中造成的氧化。而图 5.2-12a 中虚线所示为粒子扁平沉



(a) 粒子对飞行中氧化的影响(实线)与距离对沉积后的氧化的影响



(b) 距离和粒子大小对其涂层氧含量的影响

图 5.2-12 喷涂金属粒子氧化过程机制模型示意图



积后造成含氧量的增加，这部分含氧量随喷涂距离的增加而减小，但整体氧化较弱。所以对于特定的粉末，在两个氧化阶段所造成含氧量的增加将因粉末粒度不同而有所不同。如图5.2-12 b所示，当粉末较细时，飞行过程中造成的粒子氧化占主要部分，因此认为是飞行过程氧化控制的，含氧量将随喷涂距离的增加而增加。而粉末较粗时，扁平后氧化所占比例较大，因此认为是扁平后氧化控制的，含氧量将随喷涂距离的增加而减小。而对于中等粒度大小的粉末来说，两个阶段的氧化程度相当，因此认为是综合控制的氧化，含氧量将随喷涂距离的增加变化较小，如图5.2-12b中虚线所示。

因此，通过控制金属粒子的粒度就可以实现对粒子氧化机制的控制。

5.3 减少热喷涂金属粒子氧化的措施

根据上面的对影响金属粒子氧化的主要因素及粒子的氧化机制模型分析，除了极少数情况下需要高的氧化物含量外，一般要求氧化物夹杂越少越好，也就是涂层中的含氧量越少越好。所以在喷涂材料一定的条件下，主要从以下几个方面考虑减少金属的氧化。

1）粒子粒度范围的选择 粒子的粒度大小根据喷涂方法不同略有不同，但一般要大于30 μm。

2）喷涂工艺参数的选择 根据不同的喷涂方法，选择相应较小的功率参数。而对于火焰喷涂，尽量减小氧燃比，使火焰呈还原性。喷涂距离的选择，根据粒子的加速加热特性，应当适中，而使粒子在速度较高、温度较低的状态下沉积到基体上，而且基体处在较低温度的气氛中。

3）惰性气体保护措施 设计特殊的惰性气体保护装置，也可以有效降低粒子飞行过程中的氧化。

6 喷涂粒子与基体的碰撞过程

6.1 熔融粒子的扁平化

熔融粒子碰撞到基体后，将发生横向流动而扁平化，同时将与基体发生热传导，发生冷却、凝固。粒子的变形速度随时间的延长逐渐减小，其平均速度约为初速度的一半。由于粒子速度通常为100 m/s数量级，尺寸为数十微米的粒子，扁平化过程将在1 μs或不到1 μs的量级内完成。分析表明粒子的变形速度要比凝固速度大一到两个数量级。因此，一般在考虑粒子扁平化时可以忽略凝固的影响。粒子扁平化的驱动力为其所具有的动能，在变形过程中，这一动能将被粒子表面张力所做的功以及黏性流动所消耗。

当熔滴碰撞在平光滑基体表面时，数值计算表明液体横向流动的最大速度达到碰撞速度的约3倍。随变形过程的持续，最后将变形为等厚度的一个圆盘。最近的实验研究结果表明当基体表面为无吸附污染物的清洁平表面时，粒子将变形铺展为一基本等厚的圆盘，如图5.2-13所示。假设扁平粒子的厚度 δ，则圆盘的直径 D 与初始粒子直径 d_p 之比称为扁平化率，用 ξ 表示，即：

$$\xi = D/d_p \tag{5.2-36}$$

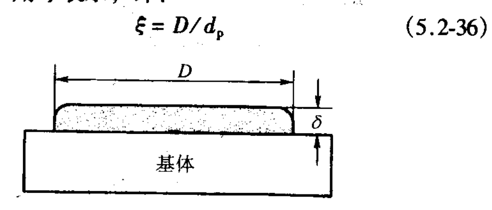


图5.2-13 基本等厚的圆盘粒子结构示意图

在普通气氛下沉积粒子时，由于基体表面吸附有水分，粒子碰撞基体后在变形的同时，对基体的快速加热导致吸附水分的急速蒸发引起气体的聚集，使得铺展过程稳定性差，当蒸发气体产生的扰动超过变形粒子产生的碰撞压力时，将发生碰撞液体的飞溅，粒子呈现不规则的形貌。当粒子温度较高速度较快时，大于原始直径1.5～2倍的外周部分完全脱离中心部分，仅有中心部分黏附在基体表面，称为周边飞溅残留圆盘粒子，在这些粒子的中部也还会观察到飞溅造成的空洞。表5.2-2为铜粒子在不同电弧功率下等离子喷涂获得的残留粒子的相对直径，即名义扁平率。因此，在常温与常压条件下，除了电弧功率较低，粒子速度较低的情况外，粒子碰撞基体后的变形过程中都会发生飞溅而导致扁平粒子直径的减小。

表5.2-2 Cu粒子在不同电弧功率下等离子喷涂获得的残留粒子的相对直径

电弧功率/kW	16（400 A×40 V）	24（400 A×60 V）	25（500 A×50 V）	28（400 A×70 V）	30（500 A×60V）
名义扁平率	2.82	2.12	1.65	1.73	2.01

当将基体预热至150～200℃以上，蒸发去除表面吸附的水分时，发现在通常热喷涂条件下粒子在扁平化过程不发生飞溅，从而可以获得近似理想的圆盘。

扁平粒子的厚度决定其冷却凝固速度，因此，对于涂层的微观组织具有重要影响。在热喷涂条件下，ξ 一般为3～5。实验和理论分析表明，扁平化率与粒子速度（v_p）、直径、密度（ρ）和黏度（η）之间存在下列关系：

$$\xi = a\left(\frac{\rho_p d_p v_p}{\eta_p}\right)^b \tag{5.2-37}$$

或

$$\xi = a\,Re^b \tag{5.2-38}$$

根据能量平衡，Madejski和Jones分别对粒子的扁平化过程进行了理论分析，前者在其模型中考虑了扁平化过程，而后者只考虑初始和最终状态。在忽略了表面张力影响的情况下，可以获得粒子最终尺寸的表达式。表5.2-3为根据两者的理论式得出的 a 和 b 常数。从表中给出的结果可以发现，由Madejski模型计算得到的扁平化率明显大于基于Jones模型得到的结果。

表5.2-3 不同模型 a、b 值的比较

模型	Madejski	Jones
a	1.29	1.06
b	0.2	0.125

最近的实验结果表明Jones模型较能反映实际粒子扁平化后的尺寸。当采用Jones模型对实验结果进行拟合，可以得到下式所示结果，该结果基本能准确估算雷诺数从数百到数十万，涵盖通常热喷涂领域粒子的扁平粒子厚度。

$$\xi = 1.21\,Re^{0.125} \tag{5.2-39}$$

喷涂粒子碰撞基体后的变形扁平化行为为涂层沉积的基本过程之一，它对涂层的微观组织具有重要影响，同时体现了涂层的沉积机制，然而，由于扁平化整个过程非常短，除了可以将飞溅过程可视化地研究外，尚难直接对粒子的变形过程直接观察，因此，相关现象还有待于进一步明确。

当粒子碰撞后对基体的加热可使基体局部熔化时，由于熔化区域呈现球冠形熔池，沿熔池边沿切向的液流会引起飞溅现象；其次，对于表面张力比较大的高熔点金属Mo与

W，会产生粒子分块的现象。图 5.2-14 为喷涂在不锈钢基体上的钼粒子，明显呈现分块结构。对 Mo 粒子与基体之间的界面结构分析表明，界面附近出现铁钼固溶体与化合物，表现出明显的冶金结合区域。

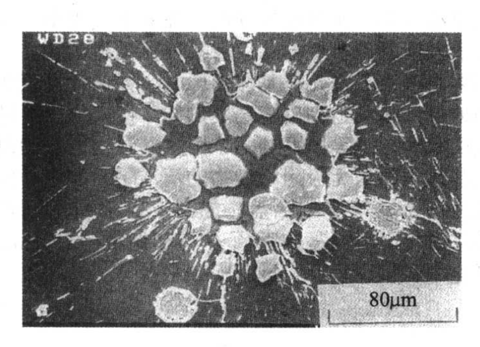


图 5.2-14　不锈钢基体上呈现分块结构的钼粒子表面形貌

6.2　扁平粒子的冷却凝固

将高速熔融粒子碰撞到基体后的扁平化过程和凝固过程，作为两个独立的过程考虑时，冷却凝固过程可视为在温度为 T_0 的基体表面上，瞬间置一厚度为 δ 的高温液态层时的传热问题。设液固界面的传热系数为 h，液层（粒子）的热导率为 λ_p 时，根据毕渥数 Bi 的大小可将传热问题分为三种类型。

$$Bi=\frac{h\delta}{\lambda_p} \tag{5.2-40}$$

Bi 的物理意义为粒子热传导热阻与界面换热热阻之比。

1）当 $Bi \ll 1$（$Bi<0.015$），即粒子的热导率很大时，传热主要受到界面传热系数 h 的控制，称为牛顿冷却问题。这种情况下，凝固在等温下进行，不发生过冷。在熔点以上或以下时，冷却速度可表示为

$$\frac{dT_p}{dt}=\frac{h\,(T_s-T_p)}{\delta\rho_p c_p} \tag{5.2-41}$$

式中，T_p 为粒子温度；T_s 为基体表面温度；ρ_p 为粒子密度；c_p 为粒子比热容。

凝固时间 t_s 为

$$t_s=\frac{\rho_p\Delta H_m\delta}{h\,(T_{mp}-T_s)} \tag{5.2-42}$$

凝固速度为

$$\frac{\delta}{t_s}=\frac{h\,(T_{mp}-T_s)}{\rho_p\Delta H_m} \tag{5.2-43}$$

式中，ΔH_m 为粒子凝固潜热；T_{mp} 为粒子的熔点。

由上式可知，冷却速度与扁平粒子厚度成反比。粒子越薄，冷却速度越大。在热喷涂条件下，粒子厚度约为数微米，$h=10^5\sim10^6\ \mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}}$，粒子的冷却速度通常大于 $10^5\sim10^6$ K/s。

以 Mo 为例，$\rho=10\ 200\ \mathrm{kg/m^3}$，$L_m=288$ kJ/kg，$T_m=2\ 883$ K，$T_s=298$ K，凝固速度 $\delta/t_s=0.088$ m/s。

2）当 $Bi \gg 1$（$Bi>30$）时，可以忽略界面的存在，认为界面温度分布连续，可以用一维热传导方程描述粒子的冷却过程，即

$$\frac{dT}{dt}=\alpha\frac{d^2T}{dx^2} \tag{5.2-44}$$

式中，α 为热扩散率。

这种情况称为理想冷却。结合初始条件，求解上述方程，可以定量描述粒子的凝固过程。表 5.2-4 为粒子厚度与冷却至粒子初始温度的一半时的平均冷却速度的关系。其中，粒子为铁，初始温度为 1 600℃，基体为铜，初始温度为 30℃。在这种情况下冷却速度与粒子厚度的平方成反比。

表 5.2-4　扁平粒子厚度对理想冷却时冷却速度的影响

厚度 / μm	平均冷却速度/K·s^{-1}
1 000	8.1×10^3
100	8.1×10^5
10	8.1×10^7
1	8.1×10^9
0.1	8.1×10^{11}

3）当 $30>Bi>0.015$ 时，称为过渡冷却，需要通过数值计算确定粒子的凝固过程。

根据理想冷却和牛顿冷却模型的结果可知，在喷涂过程中，熔融粒子的冷却凝固与一般热加工过程相比要快得多。因此，可以获得晶粒细小的组织，也会产生准稳定相、过饱和组织及非晶态组织等。

7　喷涂粒子在沉积涂层过程的时空独立性

在正常喷涂条件下，每个粒子都将经历加热、加速，碰撞、变形扁平化，冷却凝固与吸附沉积等过程。分析一个粒子扁平化后完全凝固所需要的时间，并与相邻两个粒子相继碰撞基体所需要的平均时间相比，发现后者达到前者的约三个数量级大。因此可以认为每个粒子均碰撞在固态的涂层表面，在形成涂层过程中，相互独立。

以等离子喷涂为例说明喷涂粒子沉积的相对独立性。如果后续粒子要碰撞在未完全凝固的粒子表面，则需要涂层的沉积速度或厚度增加速度大于或等于式（5.2-43）给出的凝固速度。假设喷涂斑点的直径 D 为 2 cm，粒子密度 ρ 为 10 g/cm^3。如果要满足涂层增长速度达到由式（5.2-43）计算得出的 0.088 m/s，即使在定点喷涂且沉积效率 100% 的条件下，也需要送粉速度大于：

$$8.8\pi\rho D^2/4=276.32\ \mathrm{g/s}\approx10\ 000\ \mathrm{kg/h} \tag{5.2-45}$$

这一速度约为实际使用的送粉速度（5 ~ 10 kg/h）的三个数量级，因此，实际上后续粒子基本上碰撞在完全凝固的粒子表面，后续粒子碰撞在尚未凝固的粒子上的概率非常小。因此，可以认为热喷涂过程中粒子沉积行为相互独立。

8　涂层内热应力的产生

在热喷涂过程中，由于熔融粒子冲击碰撞基体、扁平化以及随后的凝固沉积时发生复杂的热、物理、化学作用等，使所制备涂层存在一定程度的缺陷，如孔隙、氧化物夹杂、裂纹等。同时，由于粒子沉积时的高温热过程，涂层内还会存在较大的残余应力。残余应力的存在是制约涂层厚度的主要因素，也是影响涂层结合强度等性能的主要因素。

热喷涂层内的应力一般有以下几种。

1）激冷应力（Quenching stress）　当一个扁平粒子发生凝固时，由于在很短的时间内温度从熔融状态降至基体温度，在扁平粒子内就会产生应力。可以用下式进行估算：

$$\sigma_q=TEC_0\ (T_m-T_s)\ E_c \tag{5.2-46}$$

式中，σ_q 是激冷应力；TEC_0 是涂层材料的线胀系数；T_m 是涂层材料的熔点；T_s 是基体或已沉积涂层的温度；E_c 是涂层材料的弹性模量。

不管涂层与基体材料种类，这种激冷应力一般都是拉应力。对于电弧喷涂、等离子喷涂、火焰喷涂来说都会产生拉应力。这种应力并不是全部保留下来组成残余应力，部分应力可以通过裂纹（陶瓷涂层）或蠕变（金属涂层）释放。



2) 层间应力（Stress generated in one torch pass）　最终的热喷涂层是喷枪数遍扫过基体而形成的具有一定厚度的涂层。在每喷涂一遍，如果喷枪移动速度较慢或者送粉率较大而使这一遍制备的涂层较厚，而且涂层的热导率较小（如陶瓷材料），就会使这一层涂层的两个面的温度有较大的差别，从而产生这一层的应力。对于一般热喷涂来说，这种应力部分可以通过裂纹释放，如陶瓷涂层的层间裂纹。

3) 冷却应力（cooling stress）　这是在整个涂层内存在的相对宏观应力，是指当涂层与基体在喷涂后冷却下来时，因为涂层材料与基体材料的线胀系数不匹配，从而在涂层与基体间产生应力。这种应力比较复杂，根据涂层与基体材料的不同而不同。如果涂层材料的线胀系数大于基体材料的线胀系数，涂层内存在拉应力；如果涂层材料的线胀系数小于基体材料的线胀系数，涂层内可能存在拉应力或压应力。一般来说，涂层越厚，制备涂层时的温度越高，这种冷却应力越大。

4) 相变应力（phase transformation stress）　这种应力是当扁平粒子凝固后冷却时可能发生相变或者喷涂后热处理时使涂层内发生相变而产生，如果相变前后两个相的密度不同，就会因体积不同而产生应力。这种应力可以用下式估算：

$$\sigma_p = \frac{E\left(1-\dfrac{\rho_o}{\rho_1}\right)}{3\ (2\nu-1)} \tag{5.2-47}$$

式中，σ_p 是相变应力；E 是涂层的弹性模量；ν 是涂层的泊松比；ρ_o 是相变前密度；ρ_1 是相变后密度。

5) 喷丸应力（peening stress）　对于一些高速喷涂工艺，如气体爆燃喷涂、超音速火焰喷涂，喷涂粒子在半熔化状态以较高的速度碰撞沉积，将会使基体或形成的涂层产生较大的变形，产生喷丸效应而产生压应力。对于新型的冷喷涂工艺，粒子在完全固态下碰撞沉积，从而就只存在这种压应力。

涂层内最终的残余应力就是这几种应力的叠加。而最终的残余应力是压应力还是拉应力，与喷涂方法、涂层与基体材料，以及工艺都有关。对于高速喷涂工艺来说，涂层内存在压应力，有利于制备较厚的涂层，而等离子喷涂与电弧喷涂层与基体界面一般为拉应力，而且随着涂层厚度的增加而增大，一般较难制备较厚的涂层。

9　涂层与基体的结合

与基体具有良好的结合是保证涂层能正常使用的基本条件。基本结合方式包括机械结合、物理结合、化学结合或冶金结合。化学结合或冶金结合的强度要比机械结合和物理结合高得多。当难熔金属如 W、Mo、Ta 喷涂到铁基等相对熔点低的材料表面上时，由于引起基体局部熔化，可产生冶金结合。在喷涂过程中，将基体预热至较高的温度可使基体表面与喷涂粒子发生冶金反应提高结合强度。但这只有在惰性气体保护下的低气压喷涂时才能实现。一般喷涂层与基体的结合以机械结合为主，因此结合强度相对较低。

提高粒子速度如爆炸喷涂和超音速火焰喷涂，可提高涂层与基体的结合，这主要是通过提高涂层与基体的物理结合实现的。提高粒子的温度也有利于提高结合强度。提高热喷涂层与基体结合强度的基本途径如下。

1) 保持表面清洁，并有一定的粗糙度　表面油污和氧化膜将阻止喷涂粒子与基体的直接接触，不利于结合，因此应完全清除。通过表面喷砂粗化，不仅可以增加表面积及表面不规则性，增强机械咬合，而且产生塑性变形，增加表面能，有利于产生化学结合。

2) 提高基体预热温度或粒子温度　提高接触界面的温度及高温下的接触时间，有利于界面元素的扩散，增强冶金结合。

3) 提高粒子速度，促使粒子与基体的直接物理接触，有利于反应的进行。

4) 喷涂具有自粘接效应的高结合强度的过渡结合涂层。

5) 选择线胀系数与基体相近的涂层材料。

编写：李长久（西安交通大学）

第3章　热喷涂方法与设备

1　线材与棒材火焰喷涂

1.1　线材火焰喷涂原理

图5.3-1为线材火焰喷涂方法的基本原理示意图。喷枪通过气阀分别引入乙炔、氧气和压缩空气，乙炔与氧气混合后在喷嘴出口处产生燃烧火焰，喷枪内的驱动机构通过送丝滚轮带动线材连续地通过喷嘴中心孔送入火焰，在火焰中被加热熔化。压缩空气通过空气帽形成锥形的高速气流，使熔化的材料从线材端部脱离，并雾化成细微的颗粒，在火焰及气流的推动下，沉积到经过预处理的基材表面形成涂层。为适应不同直径和不同材质的线材，采用不同的喷嘴和空气帽，并调节送丝速度。在特殊场合下，也采用惰性气体作雾化气体。

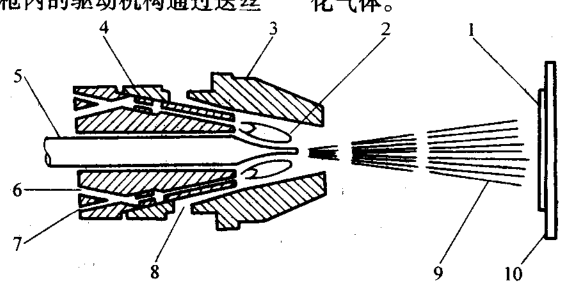


图5.3-1　线材火焰喷涂方法的基本原理示意图
1—涂层；2—燃烧火焰；3—空气帽；4—喷嘴；5—线材或棒材；
6—氧气；7—乙炔；8—压缩空气；9—喷涂射流；10—基体

1.2　线材火焰喷涂设备

典型的线材火焰喷涂设备的组成如图5.3-2所示，由线材火焰喷枪、氧气、燃气与压缩空气控制装置、送丝机构、空气压缩机及辅助装置、燃气与氧气的汇流装置等5部分构成。

1）喷枪　是线材火焰喷涂的主要设备。从乙炔和氧气混合的原理上分等压式喷枪和射吸式喷枪。射吸式喷枪是通过氧气气流吸入乙炔气，操作方便，使用安全，为通常采用的枪型。喷枪中驱动丝材的动力分为气动式和电动式。气动式又分气动涡轮式和气动马达式。为了调节丝材的送进速度并能自动稳定，喷枪有自身或附加的调速装置，调速器根据采用的动力不同，有机械式、机电式、电子式、风动式等。

空气涡轮驱动送材时，线材送进速度难于实现微调与恒定，但枪体结构紧凑且质量轻，易于手工操作。另一方面，电动送线喷枪送丝速度稳定，可以精确控制，克服了气动涡轮送材的不足，但因枪体质量大，通常用于使用机器人或夹持机构的机械化喷涂装置。

国内目前仅生产手持射吸式SQP-1型线材火焰喷枪，外型如图5.3-3所示。从结构上主要由机动部分、混合头部分及手柄部分组成。

2）控制装置　燃料气体、氧气、压缩空气的压力与流量条件为影响涂层性能的重要参数，一般需要采用调压器与流量计同时进行控制。使用乙炔时，气体压力通常为：乙炔98.1～147.2 kPa（1～1.5大气压），氧气196.2～284.3 kPa（2～3大气压），空气284.3～490.5 kPa（3～5大气压）。通过调节阀能方便地调节气体压力和流量，并通过串接回火防止器确保喷涂过程中的安全。

3）送丝机构　由丝材盘架与送丝驱动机构构成。送丝机构取决于枪内的驱动装置，为了能够将丝材均匀地送入火焰中，一般使用可使盘状丝材回转送出的送丝装置。

4）空气压缩机及辅助装置　为了确保涂层质量，供给喷枪的压缩空气除了有压力和流量的要求外，还必须是干燥和洁净的，即无水无油。因此，压缩空气供给系统应包括空气压缩机和空气净化装置。为减少压缩空气中的含油量，应选用无油润滑空压机。空气净化装置主要由冷凝器（亦称换热排污器）和油水分离器组成。

5）燃气与氧气的汇流装置　为了使用方便和得到稳定的气体供给参数，目前大都采用瓶装氧气和乙炔供气，但在大规模的热喷涂工厂，需要建立液氧与汇流装置。在使用前需阅读有关操作使用说明并严格遵守安全使用规定。对于火焰喷涂，供给喷枪的氧气和乙炔的压力和流量，应能在规定的工作参数范围内连续调节，并能有参数指示和确保操作安全的装置。

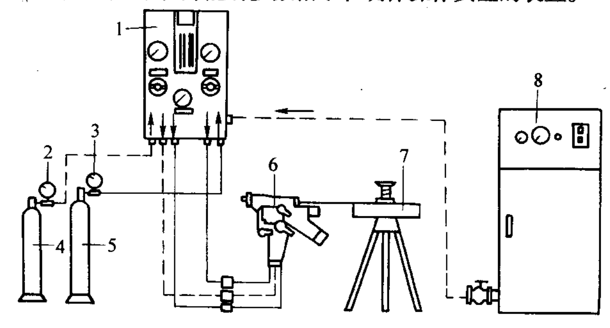


图5.3-2　线材火焰喷涂设备组成示意图
1—控制柜；2—氧气调压器；3—乙炔调压器；4—氧气瓶；
5—乙炔瓶；6—喷枪；7—线材供给装置；8—空气压缩机

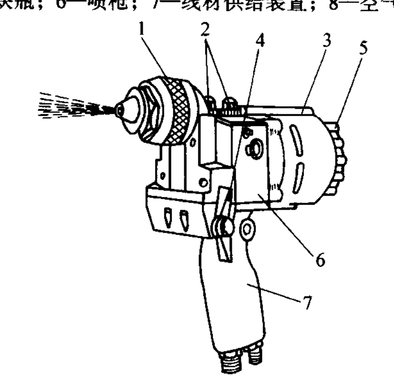


图5.3-3　SQP－1型线材火焰喷枪结构示意图
1—混合头部分；2—送丝滚轮压帽；3—导丝管；4—阀杆旋钮；
5—调速旋盘；6—机动部分；7—手柄部分



1.3　线材火焰喷涂常用的喷涂材料

线材火焰喷涂使用的喷涂材料包括从锌、铝低熔点金属到不锈钢、碳钢、钼等可以加工成线材的所有材料。难以加工成线材的氧化铝、氧化铬等氧化物陶瓷、碳化物金属陶瓷，也可以填充在柔性塑料管中进行喷涂。线材的直径可从0.8 ~7 mm，最常用的直径为3.0 ~ 3.2 mm。线材火焰喷涂应用广泛，但一般主要用于喷铝、喷锌防腐喷涂，机械零部件、汽车零部件的耐磨喷涂。

1.4　线材火焰喷涂方法特点与应用

主要特点有以下几个方面：

1）可以固定，也可以手持操作，灵活轻便，尤其适合于户外施工；

2）凡能拉成丝的金属材料几乎都能用于喷涂，也可以喷涂复合丝材；

3）火焰的形态、性能及喷涂工艺参数调节方便，可以适应从低熔点的锡到高熔点的钼等材料的喷涂；

4）采用压缩空气雾化和推动熔滴，喷涂速率、沉积效率较高；

5）工件表面温度低，不会产生变形，甚至可以在纸张、织物、塑料上进行喷涂。

线材火焰喷涂操作简便，设备运转费用低，因而获得广泛应用。主要应用于以下领域：

1）在大型钢铁构件上喷涂锌、铝或锌铝合金，制备长效防护涂层；

2）在机械零部件上喷涂不锈钢、镍铬合金及有色金属等，制备防腐蚀涂层；

3）在机械零件上喷涂碳钢、铬、钼钢等，用于恢复尺寸并赋予零件表面以良好的耐磨性。

1.5　棒材火焰喷涂方法特点与应用

棒材火焰喷涂方法原理与线材火焰喷涂类似，不同之处为该方法使用的材料为氧化物系的陶瓷棒。现在，尽管等离子喷涂为陶瓷喷涂的主要方法，棒材火焰喷涂也不失为陶瓷喷涂的一种有效方法。

为了在短时间内将高熔点的陶瓷熔化，需要将陶瓷棒的端部送进温度最高（约3 000℃）的焰芯区域。由于熔化速度快，在热传导率低的陶瓷端部将产生很大的温度梯度，需要调整陶瓷棒的成分与组织以防治加热熔化过程中陶瓷棒的脱皮掉块或开裂。同时，棒料的送进速度较重要，需要设定在不发生掉块、可以获得性能优良涂层的范围内。

这种工艺的特点如下。

1）涂层由完全熔化的陶瓷粒子形成　对于粉末喷涂法，即使是等离子喷涂，也难以保证所有的粒子达到完全熔化状态。同样属于火焰喷涂，使用粉末喷涂陶瓷涂层时，粒子很容易呈现部分熔化状态。而棒材喷涂中，粒子熔化完全，涂层中不含有未熔粒子，粒子间结合强度高，涂层韧性高。

2）粒子的飞行速度比较高　最高可以达到180 m/s，在距喷嘴150 mm处的速度可达130 ~ 140 m/s。尽管低于等离子喷涂的速度，但该速度为粉末喷涂的3 ~ 4倍，有利于提高涂层内粒子间的结合强度。

3）对基体母材的热影响小　压缩空气除起到雾化作用外，还对基体具有冷却作用。

4）与线材火焰喷涂类似，喷涂装置轻便，可以固定，也可以手持操作，适合于户外施工。

主要的缺点为：材料的种类有限。这是因为材料首先必须调整为可以烧结成稳定、不发生掉块的成分与组成，且棒材的圆度、平直度与成分均匀稳定性难以控制。熔融的SiO_2等易于形成纤维而难以形成熔滴，因此不能用。

2　粉末火焰喷涂

2.1　粉末火焰喷涂原理

粉末火焰喷涂的原理如图5.3-4所示。喷枪通过气阀分别引入燃气（主要采用乙炔）和氧气，经混合后，从喷嘴环形孔或梅花孔喷出，产生燃烧火焰。喷枪上设有粉斗或进粉管，利用送粉气流产生的负压与粉末自身重力作用，抽吸粉斗中的粉末，使粉末颗粒随气流从喷嘴中心进入火焰，粒子被加热熔化或软化成为熔融粒子，焰流推动熔滴以一定速度撞击在基体表面形成扁平粒子，不断沉积形成涂层。为了提高熔滴的速度，有的喷枪设置有压缩空气喷嘴，由压缩空气给熔滴以附加的推动力。对于与喷枪分离的送粉装置，借助压缩空气或惰性气体，通过软管将粉末送入喷枪。

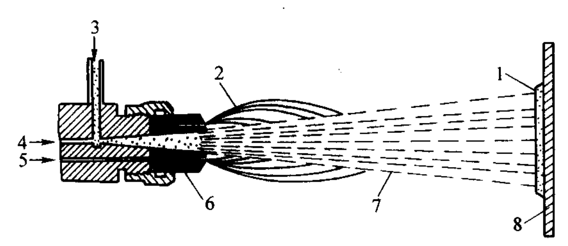


图5.3-4　粉末火焰喷涂方法的基本原理示意图

1—涂层；2—燃烧火焰；3—粉末；4—氧气；5—燃气；6—喷嘴；7—喷涂射流；8—基体

2.2　粉末火焰喷涂设备

粉末火焰喷涂设备与线材火焰喷涂一样，也是由氧气及乙炔供给系统，压缩空气供给系统，喷枪等部分组成。气体供给系统的装置完全相同，气体控制柜可以通用。不同之处主要在于喷枪。在喷枪不需要附加压缩空气时，则不需要压缩空气供给设备。在枪外送粉的情况下，需要附加送粉装置。

粉末火焰喷枪的种类较多，但各种型式的喷枪都是由火焰燃烧系统和粉末供给系统两部分组成，在结构上的差异和特点，形成一系列枪型。喷枪的外形结构如图5.3-5所示，枪内结构如图5.3-6所示。该枪有四个控制阀：氧气控制阀（O阀）；乙炔控制阀（A阀）；送粉气体控制阀（T阀）；粉末

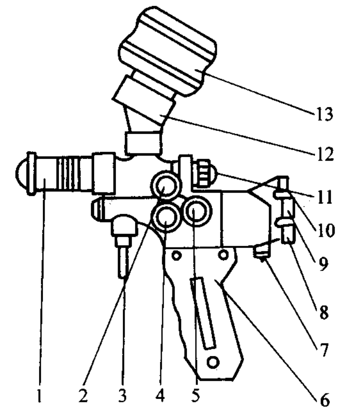


图5.3-5　SPH-E型粉末火焰喷枪外形

1—喷嘴；2—送粉气体控制阀（T阀）；3—支柱；4—乙炔控制阀（A阀）；5—氧气控制阀（O阀）；6—手柄；7—快速安全阀；8—乙炔进口；9—氧气进口；10—备用进气口；11—粉末流量控制阀（P阀）；12—粉斗座；13—粉罐



流量控制阀（P阀）。氧气进入喷枪后，分成两路，一路经T阀进入送粉气喷射孔，产生射吸作用抽吸粉末；另一路经O阀进入射吸室产生负压抽吸乙炔，两种气体在混合室混合后从喷嘴环孔喷出，产生燃烧火焰。P阀和A阀可分别控制送粉量和乙炔流量。该枪还设置有快速安全阀和备用进气接口。在喷涂完毕后，只要向后扳动快速安全阀，就立即切断各路气体，当再次喷涂时，只要向前扳动，点火后，火焰的气体参数与送粉量均不改变。备用进气接口，可以在需要时接入压缩空气或惰性气体，以提高粉末在火焰中的速度。

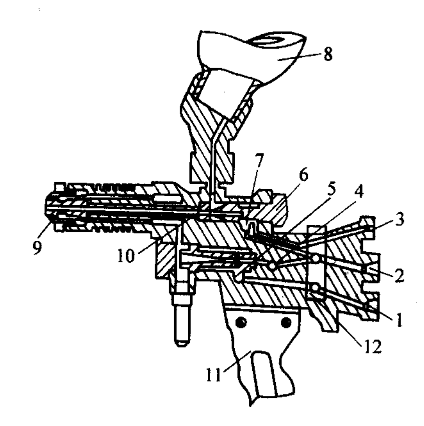


图 5.3-6　SPH-E 型粉末火焰喷枪内部结构

1—乙炔进口；2—氧气进口；3—备用进气口；
4—氧气控制阀；5—乙炔控制阀；6—粉末流量控制阀；
7—送粉气体控制阀；8—粉罐；9—喷嘴；10—送粉气喷射孔；
11—手柄；12—快速安全阀

该枪使用的喷嘴有环形和梅花形两种，梅花形喷嘴有对称分布的12个直径为0.8 mm或8个直径为1 mm的小孔，特点是火焰功率大，但速度较低，一般用于喷涂。环形喷嘴功率较小，但速度较高，不易回火，适应性广，可用于喷涂和喷焊。

2.3　粉末火焰喷涂方法特点与应用

粉末火焰喷涂已是较普遍采用的喷涂方法，主要特点有以下几个方面：

1）设备简单、轻便，初期投资少，现场施工方便，噪声小；

2）操作工艺简单，容易掌握，便于普及；

3）适于机械零部件的局部修复和强化，成本低，耗时少，效益高；

4）可以喷涂纯金属、合金、陶瓷和复合粉末等多种材料，但一般主要用于制备喷涂后需要再重熔的自熔合金涂层、镍石墨等可磨耗涂层以及塑料涂层；

5）与其他热喷涂方法相比，由于火焰温度和熔粒飞行速度较低，涂层的气孔率较高，结合强度和涂层自身强度都比较低。

由于以上特点，该方法广泛用于在机械零部件和化工容器、辊筒表面制备耐蚀、耐磨涂层。在无法采用等离子喷涂的场合（如现场施工），用此法可方便地喷涂粉末材料。对喷枪喷嘴部分作适当变动后，可用于喷涂塑料粉末。

3　高速（超音速）火焰喷涂

高速或超音速火焰喷涂（high velocity oxy-fuel）方法，简称HVOF，其起源可追溯到20世纪50年代，美国联合碳化物公司（U.C.C）首先研制成功爆炸喷涂，并在航天航空工业中得到了广泛应用，高速火焰喷涂在随后被发明。到了1982年该技术以“Jet-Kote”为商品成为HVOF技术发展的第一代喷涂设备。HVOF喷涂技术作为二十年来热喷涂领域最有影响的喷涂技术，已经历了三个时代的发展。

第一代的HVOF喷涂系统以Jet-Kote喷枪为代表，其结构特点是有一个垂直燃烧室，氧气和燃气（丙烷或氢气等）在燃烧室混合燃烧，高温焰流（约2 800℃）通过一定角度、环状分布的内孔到达枪筒，粉末沿轴向送入枪中，经过加热加速后喷出，燃烧室和枪筒均采用水冷却方式。粉末粒子（WC-17%Co、−45～+10 μm）的速度和温度可达到450 m/s和2 000℃以上。第一代喷枪从喷涂WC-Co粉末发展到喷涂各种其他碳化物金属陶瓷。

第二代高速火焰喷涂系统以1989年出现的Diamond Jet、Top-Gun和CDS为代表。1989年金刚石射流（Diamond Jet）喷枪由美国METCO公司研制成功，它是压缩空气冷却、无燃烧室、采用收缩喉管燃烧方式的一种与火焰丝材喷枪结构类似的高速火焰喷枪。由于无燃烧室和采用高压气体冷却枪筒，使粉末粒子的加热加速受到影响，而且空气中氧的吸入会增加涂层的氧化而影响涂层质量，其优点是结构简单，重量轻，适用喷涂粒度均匀的细粉，喷涂效率较其他喷枪低。Top-Gun喷涂系统（其改进型现称为HV-2000型）除可以使用高压燃气外，还可以使用压力较低的乙炔气体，火焰温度较高，实现了高熔点材料如氧化物陶瓷、难熔金属钼等的喷涂。CDS称为连续爆炸喷涂是利用燃气与氧气燃烧后产生的爆震波加热加速粉末粒子，实现喷涂的一种工艺方法，该方法可使用热值高的燃气，获得高的粒子温度和速度。DJ1000喷枪可获得粒子速度约为400～450 m/s，温度2 000℃左右，Top-Gun喷枪获得的粒子速度和温度随枪结构和燃气不同，分别在300～450 m/s和2 000～2 500℃范围变化，CDS喷枪获得的粒子速度分别为400～500 m/s，粒子的温度可达2 500℃左右，第一、二代HVOF喷枪的喷涂功率约80 kW，送粉量2.1～3.0 kg/h。第二代和第一代HVOF系统的性能基本类似。

第三代HVOF喷涂系统以1992年研制成功的JP－5000型喷枪开始，从1993年到1995年出现了数种HVOF喷涂系统，典型的有：Diamond Jet 2600、DJ2700、USO Cardide Jet and Top Gun等，这些系统大多有一个较大的燃烧室或一个较长的枪筒，在高的燃气、氧气流量和燃烧压力下工作。高的压力和拉伐尔喷嘴可产生比第二代HVOF喷枪更高的粒子速度。对于DJ2600和2700，粉末轴向送入焰流，而JP-5000和OSU Carbide Jet和Top Gun喷枪，粉末可径向送入燃烧室前面与喷嘴连接的喉部扩张部位，粉末粒子不经过燃烧室，可减少碳化物的分解。这几种喷枪可使用价格较低的液体燃料如煤油。第三代HVOF喷涂系统，由于火焰功率达到100～200 kW，可实现高效率的喷涂，其喷涂速率可达到6～8 kg/h（WC-Co），为其他轴向送粉枪的两倍。同时，粒子的速度可达600～650 m/s。由于高的粒子速度可使涂层中产生压应力，可以制备较厚的涂层。从HVOF喷涂设备的发展可以看到，以大功率、高的燃烧室压力获得较高的粒子速度是HVOF喷涂技术发展的趋势之一。

由于HVOF具有非常高的速度和相对较低的温度，特别适合于喷涂WC-Co等金属陶瓷，涂层耐磨性能与气体爆燃喷涂层相当，显著优于等离子喷涂层和电镀硬铬层，结合强度可达150 MPa。另外，HVOF喷涂也可用于喷涂熔点较低



的金属及合金，实验表明 HVOF 自熔剂合金涂层的耐磨性能优于喷熔层，可超过电镀硬铬层。因而，HVOF 金属涂层的应用潜力非常大。

3.1　高速（超音速）焰流产生条件

超音速焰流是指焰流流动速度达到或超过当地音速，即马赫数（M）大于或等于 1。超音速火焰形成机理与实现超音速焰流的方法有关，实现超音速的途径主要有两条：一是利用直通管燃烧爆震（或爆轰）；二是利用拉伐尔（Laval）喷管。

爆震是指突然燃烧和快速燃烧过程。火焰在正常的情况下是以每秒几米的速度传播的，但在一定的条件下，缓慢燃烧过程将变成非常迅速的过程，以 2 000 m/s 或更高的速度传播，这种燃烧过程称做爆震和爆轰。

燃气混合物燃烧一般在传过大约 10 倍管子直径的距离之后，就由爆燃波加速形成爆震。当混合气体燃烧状态满足一定压力、比容和速度条件时，将产生爆震波，实现超音速焰流。

拉伐尔喷管主要由三段组成：亚音速收缩段、跨音速喉道和超音速扩张段。

根据一维等熵定常流动模型，有：

$$(M^2-1)\frac{dv}{v}=\frac{dA}{A} \tag{5.3-1}$$

式中，M 为马赫数；v 为流体速度；A 为截面积。

从式（5.3-1）可以看出，在拉伐尔喷管的收缩段，假若流体是亚音速的（$M<1$），则随着截面积的减小，dv 为正值，表明流体沿收缩段流动时，速度逐渐增加。流体流经喷管截面积最小处即喉部时，$dA=0$，$M=1$，流体速度达到临界速度——音速。对于拉伐尔喷管的扩张段，由于 $dA>0$，$M>1$，所以 $dv>0$；故越过了音速后，随着截面积增大，速度继续增加。喉部是气流速度由亚音速向超音速过渡的截面，其几何条件是在此处截面积最小。

除了拉伐尔喷管的形状外，要在管出口形成超音速流动，需满足一定流动参数条件：即管内气流压强应大于出口截面处的外界压强，才可在管口外形成膨胀波，形成超音速流动。

3.2　高速火焰流的特征与系统构成

（1）高速火焰流的特征

超音速焰流在管口外的流动是由膨胀波和压缩波的反射与相交，二者交替变换形成的流场。图 5.3-7 为超音速火焰焰流特征波形示意图，图中虚线区表示膨胀波区，实线区表示压缩波区。由于在压缩区焰流的密度、温度、压强均较高，故在压缩波区相交形成的锥形块（图中阴影线部分）——马赫锥，在实际焰流中可观察到超音速流动所特有的明亮的冲击金刚石（马赫锥）。马赫锥的存在与否可以作为火焰是否达到超音速的一个重要判据。

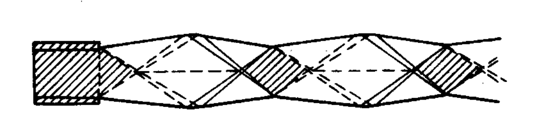


图 5.3-7　超音速火焰焰流特征

（2）高速火焰流的系统构成

高速火焰喷涂系统由喷枪、控制柜、送粉器、冷却系统与连接管路构成。

3.3　燃气高速火焰喷涂

Jet-Kote 是最初商品化的 HVOF 喷涂系统，图 5.3-8 为 Jet-Kote 喷枪结构图。燃气（丙烷、丙烯或氢气）和氧气分别以 0.3 MPa 以上的压力输入燃烧室（燃烧室位于枪把中），同时从喷枪喷管轴向的圆心处由送粉气（氮气或压缩空气）送入喷涂粉末。喷枪的燃烧室和喷管均用水冷却。燃气和氧气在燃烧室混合燃烧，气体燃烧产生压力，形成高速的焰流，通过四个喷嘴转向，进入长约 150 mm 长的喷管，在喷管里汇成一束高温射流，将进入射流中的粉末加热熔化和加速，射流通过喷管时受到水冷壁的压缩，离开喷嘴后，燃烧气体迅速膨胀，产生超音速火焰。火焰喷射速度可达 2 倍以上的音速，为普通火焰喷涂的 4 倍，也显著高于一般的等离子喷涂射流。在火焰射束中可以观察到超音速流动所特有的马赫节点，像一串明亮的钻石。从节点的形状和距离可以计算出射流速度，计算出的气流速度为 2 000 m/s，实测结果也证实这个速度。

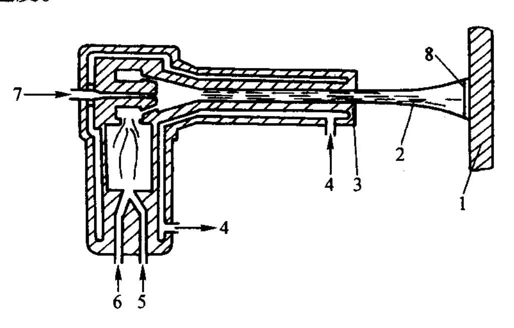


图 5.3-8　Jet – Kote 喷枪结构示意图

1—基体；2—喷涂射流；3—喷枪；4—冷却水；5—氧气；6—燃气；7—粉末及送粉气；8—涂层

西安交通大学开发的 CH-2000 型 HVOF 喷枪，是利用直通管燃烧爆震方式产生超音速焰流的，其结构示意图如图 5.3-9 所示。气体燃料（丙烷，丙烯，氢气等）与氧气或两者得预混合气体，或部分预燃混合气体送进燃烧室燃烧，产生高温高压燃气流，使其沿喷嘴处可获得高速燃气流。当一定压力的氧气与气体燃料在燃烧室内燃烧产生的压力使得燃气流在喷枪出口处的排泄达到阻塞条件时，从出口处排出的火焰流可达到超音速。粉末从喷枪尾部被连续送进燃气流，被高速气流加热熔化并加速，而形成高速熔融粒子，将其向基体喷去可获得涂层。CDS 和 Top-Gun 均属此类喷枪。

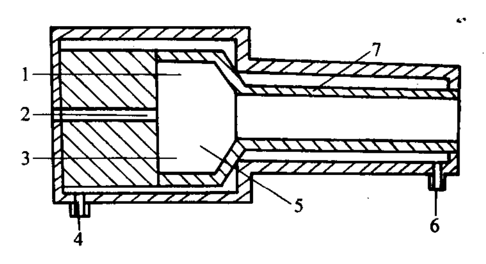


图 5.3-9　CH-2000 型喷枪结构示意图

1—氧气；2—送粉气；3—燃气；4—冷却水；5—燃烧室；6—冷却水；7—喷嘴

Diamond Jet（DJ）是另一种类型的燃气式 HVOF 喷涂系统。DJ 采用喉管燃烧方式，其结构原理如图 5.3-10 所示，与线材火焰喷枪的设计较为相似，具有环形分布的火焰射流，中心送粉和空气帽约束压缩空气。DJ 不用水冷却，由于没有高压燃烧室和高压气体压缩枪筒，粒子速度比其他 HVOF 喷涂方法较低。此外喷枪中同轴空气流动层降低了火



焰温度，必须喷涂粒度范围较窄的细粉，故涂层含氧量较高。

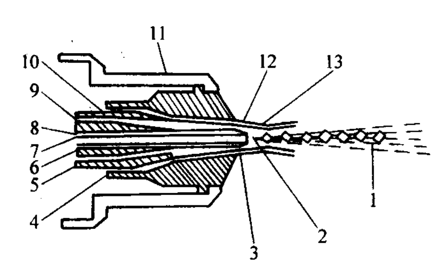


图 5.3-10 DJ 喷枪结构示意图

1—马赫锥；2—火焰聚焦点；3—火焰；4—火焰约束帽；
5—喷嘴外层；6—喷嘴内层；7—内送粉管、粉末及送粉气；
8—保护送粉管的冷却管；9—燃气及助燃气体；10—压缩空气；
11—约束帽的压紧帽；12—压缩气体流层；13—火焰燃烧区

3.4 燃油高速火焰喷涂

以 JP-5000 高速火焰喷涂系统为代表，与其他燃气高速火焰喷涂设备不同，使用较为安全的液态燃料——航空煤油，煤油黏稠，价格低，在大气中可少量存放，在高压下也较为安全。因此该系统可在较高压力下实现喷涂。JP-5000 喷枪结构示意图如图 5.3-11 所示。由喷枪后部送入航空煤油和氧气至燃烧室，并用火花塞点燃。粉末沿径向从双孔送入燃烧室前喉部的负压区，故不需加压送粉。粉末在枪筒中高效混合并加热，喷涂射流速度较高。

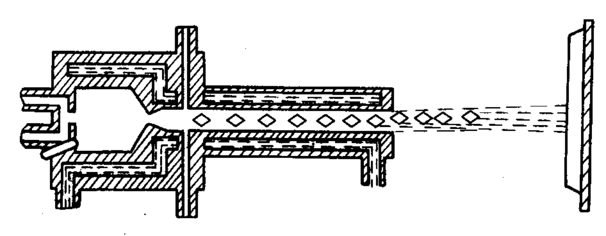


图 5.3-11 JP-5000 超音速火焰喷枪示意图

3.5 典型高速火焰喷涂方法特征

1）火焰及喷涂粒子速度较高。火焰速度可达 2 000 m/s，喷涂粒子速度可达 300 ~ 650 m/s。

2）粒子与周围大气接触时间短。粉末在喷嘴中停留时间较长，而一旦离开喷嘴后高速飞行，和周围大气接触时间短，因而和大气几乎不发生反应。这对喷涂碳化物金属陶瓷特别有利，能有效避免其分解和脱碳。

3）高速区范围大，可操作喷涂距离范围大，工艺性好（150 ~ 300 mm）。

4）气体消耗量大，通常为普通火焰喷涂法的数倍至 10 倍。

5）噪声较大，需要隔声设备。

6）焰流温度低，不适合于高熔点材料如陶瓷材料的喷涂。

根据理论计算和实际测量，火焰的速度可达到 1 500 ~ 2 000 m/s以上。然而，由于受火焰自身的限制，火焰温度与等离子相比要低的多。由于作为热源具有以上特性，HVOF 用于喷涂 WC 系硬质合金类，效果最佳，使用效果最好。

3.6 高速火焰喷涂材料的发展现状

可用于 HVOF 方法的喷涂材料包括一般的金属、铁基合金、镍基合金和钴基合金等金属合金粉末，WC 系、Cr_3C_2 系、TiC 系、SiC 系和 Al_2O_3 系金属陶瓷粉末，某些 HVOF 系统甚至可以喷涂 Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、与 Cr_2O_3 等陶瓷粉末。

纳米材料由于与其相应的微米级材料相比具有许多独特的物理、化学、力学等方面的优异性能，热喷涂方法特别是 HVOF 技术由于自身的优点，成为纳米材料涂层制备的有效途径之一。纳米结构涂层与传统热喷涂涂层相比，在强度、韧性、抗蚀、耐磨、热障、抗热疲劳等性能会有显著改善，且一种涂层可能同时具有上述多种性能。有报道采用 HVOF 方法得到抗磨性能和抗电化学腐蚀性能优异的纳米结构涂层的研究。用机械球磨法制备的 Ni、Inconel718 和 316 不锈钢纳米结构粉末，采用 HVOF 制备的纳米结构涂层的显微硬度与普通涂层相比分别提高 20 %、60 %和 36 %。

WC-Co-Cr 金属陶瓷粉末由于加入了抗腐蚀能力较强的 Cr 元素，使其抗腐蚀性能有显著改善。图 5.3-12 比较了几种 HVOF WC 系涂层的耐磨粒磨损性能；图 5.3-13 为 HVOF 涂层在含有 $Al_2O_3$9.1%（质量分数）泥浆中的冲蚀磨损率；图 5.3-14 为 HVOF WC-Co 与 WC-Co-Cr 涂层的极化曲线，从图中可以看出 Co 基体的腐蚀电势比 Co-Cr 低，具有较高的电化学活性，因而更容易被腐蚀。因此 HVOF WC-Co-Cr 涂层的耐磨粒磨损、冲蚀磨损和耐腐蚀性能都比 WC-Co 涂层优越，正日益广泛地用于水电站和化工领域处于冲刷腐蚀环境中的泵、水轮机叶片等设备和零件的防护。

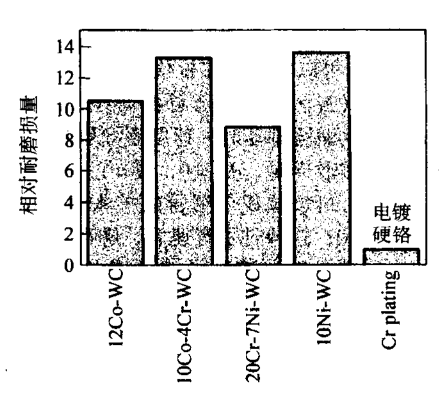


图 5.3-12 HVOF WC 系涂层的耐磨粒磨损性能比较

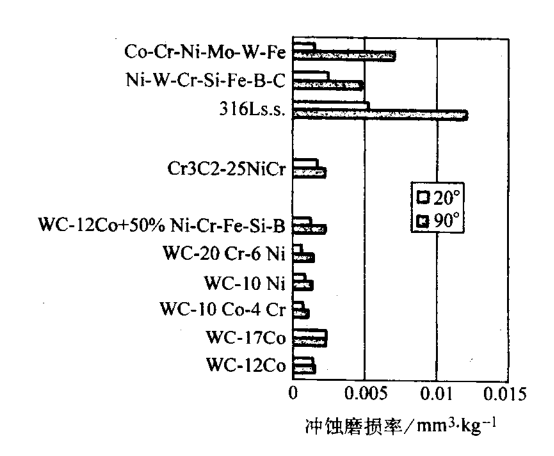


图 5.3-13 HVOF 涂层在含有 9.1% Al_2O_3（质量分数）泥浆中的冲蚀磨损率（泥浆流速为 15 m/s；冲蚀角度分别为 20°和 90°）

与其他喷涂方法相比较，在 Ti 合金基体上制备的 HVOF 羟基磷灰石（HA）涂层的生物相容性、安全性、可靠性与力学性能等，都具有明显的优越性，在人造骨、人造牙齿等生物医学领域具有广阔应用前景。



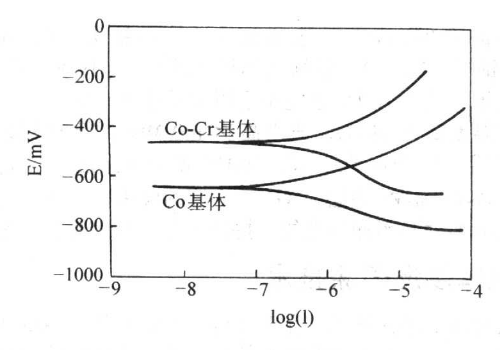


图 5.3-14 HVOF WC-Co 与 WC-Co-Cr 涂层的极化曲线
（介质为 pH 8.4 的 0.7%硼酸和 0.8%硼酸钠水溶液）

3.7 高速火焰喷涂涂层典型特征

1）喷涂粒子速度较高，因而高速火焰喷涂层致密，结合强度高。涂层的孔隙率可小于 0.5%，结合强度可达 150 MPa，接近或达到爆炸喷涂层的质量。

2）火焰温度较低（与等离子相比）：约 3 000°C，因而喷涂粒子温度较低，有利于抑制碳化物分解反应的发生。特别适合于喷涂 WC-Co 等金属陶瓷，涂层耐磨性能与爆炸喷涂层相当，显著优于等离子喷涂层和电镀硬铬层。

3）喷涂粉末细微，涂层光滑。采用的粉末粒径一般为 5～53 μm，因而可获得表面比较光滑的涂层。

高速火焰喷涂方法特别适合于喷涂 WC、Cr_3C_2、TiC、SiC 等系金属陶瓷复合材料涂层，制备的涂层致密、结合强度高、耐磨损及耐腐蚀性能优越，下面从涂层的结合强度、硬度和耐磨损性能等几个方面，详细介绍高速火焰喷涂层的典型特征。

（1）HVOF 涂层的结合强度

表 5.3-1 为采用 CH-2000 系统制备的典型涂层结合强度的测试结果。结合强度测试根据 ASTM C633 标准，通过粘接拉伸试验进行。结果表明对于 WC-Co 系与 Cr_3C_2-NiCr 系涂层断裂通常发生在粘接剂处，结合强度通常都超过现有粘接剂的强度，即大于 70 MPa，喷涂工艺参数等对结果影响较小。

表 5.3-1 CH-2000 型 HVOF 典型涂层的结合强度和硬度

涂　层	结合强度/MPa	硬　度 HV
WC-17 Co	>70	1 280
WC-12 Co	>78	1 300
Cr_3C_2-NiCr	>90	900
NiCrBSi（Ni60）	>77	900

注：结合强度测试时，基体为低碳钢，拉伸试样全部断裂在胶层，因此涂层结合强度大于表中的数值。Ni60 涂层采用 75～105 μm 的粉末制备。

采用拉削法测试表明，HVOF 金属陶瓷涂层的结合强度可达到 150 MPa。日本高温学会热喷涂试验方法委员会组织日本企业各界采用普通拉伸法和拉削法系统地对用等离子喷涂与两种 HVOF 喷涂系统、爆炸喷涂制备的 WC-Co 涂层的结合强度行了对比试验研究，其结果表明用普通拉伸法测试，等离子 WC-Co 涂层的结合强度约为 40 MPa，而 HVOF 涂层和爆炸喷涂层的断裂发生在粘接剂处，结合强度大于 70～80 MPa；拉削法结果表明 HVOF 涂层的结合强度与爆炸喷涂层相当，达到 150 MPa。但是，应该指出 HVOF 金属合金涂层的结合强度受喷涂粒子熔化程度的影响很大，当喷涂粒子达到完全熔化时，沉积形成的涂层结合强度有限，约为 40～50 MPa；而采用部分熔化的液固两相粒子沉积涂层可以显著提高涂层的结合，使 HVOF 合金涂层的结合强度也能超过所用粘接剂的强度。

（2）HVOF 涂层的硬度和耐磨损性能

1）HVOF 涂层与其他热喷涂涂层　采用 CH-2 000 系统制备的典型涂层硬度的测试结果如表 5.3-1 所示，这些结果与其他 HVOF 系统制备的涂层相当。

图 5.3-15 为三种方法制备的涂层，即等离子喷涂层、HVOF 涂层、爆炸喷涂层的磨粒磨损试验结果。磨损试验采用的干式橡胶轮磨损试验机，HVOF 采用连续爆炸喷涂 CDS 系统。其中，1、4、6 号所示结果分别为 HVOF、等离子、爆炸喷涂制备的 WC-12Co 涂层的试验结果，2、3、5 分别为 HVOF WC-12Ni、WC-10%Co-4%Cr、WC/TiC-15Ni 涂层的试验结果。比较 WC-Co涂层，表明 HVOF 涂层与爆炸喷涂相当，而显著优于等离子涂层；同时，涂层的耐磨损性能受喷涂材料的影响较大。

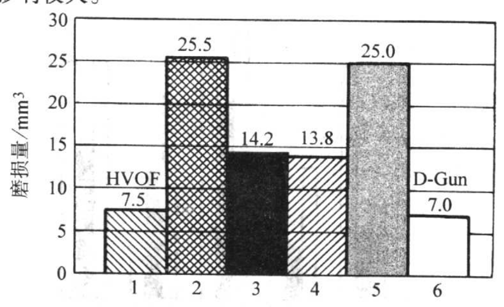


图 5.3-15 WC 系涂层的磨损性能
1—HVOF WC-12%Co；2—HVOF WC-12%Ni；3—HVOF；WC-10%Co-4%Cr；4—APS WC-12%Co；5—HVOF WC/TiC-15%Ni；6—爆炸喷涂 WC-12%Co

2）HVOF 涂层与火焰喷熔层　自熔剂合金喷熔层由于涂层经过重熔，不仅能获得无气孔致密的、耐磨损性能及耐腐蚀性能优越的涂层，而且涂层与基体产生冶金结合，在许多工业领域得到了广泛的应用，获得了良好的效果。但是，涂层的重熔工艺要求将工件表面加热到 1 000℃以上，不仅容易引起基体组织和性能的变化，而且还会产生较大的热应力，从而引起工件变形。这对于要求比较严格的近终成形零件，难以适用。HVOF 涂层的优越性能为取代喷熔层提供了可能。

图 5.3-16 为 HVOF 涂层与 NiCrBSi 喷熔层，电镀硬铬层的耐磨料磨损性能试验结果的比较。HVOF 涂层采用 DJ 系统制备。图中 NiCrBSi（相当于我国的 Ni60）喷熔层的耐磨损性作为 1 进行相对比较，该结果说明通过选择合适的涂层材料，可以得到性能优于喷熔与电镀硬铬层的 HVOF 涂层。

3）HVOF涂层与电镀硬铬层　电镀硬铬作为提高材料表面耐磨损性能的方法，由于可以在低温下进行电镀，涂层硬度高，同时，形成涂层后可以不需要进行再加工，因此，作为已经精加工成最终形状的零件表面涂层强化方法，应用非常广泛。但是，对于尺寸较大的零部件，电镀加工就难以适用，同时，硬铬层的最高使用温度约为 350℃。此外，由于存在 Cr^{6+} 污染环境的问题，不可避免地造成对人、农作物和周围自然环境的危害。随着对环境保护的要求越来越严，电镀成本将会越来越高。因此，开发可以替代电镀硬铬层的涂层技术有着重要的意义。

图 5.3-17 为用电镀硬铬层或 HVOF Cr_3C_2-NiCr 涂层保护的活塞环与没有涂层保护的气缸内壁在磨损 500 h 后的试验结果比较，其中横轴上的数字 1～5 表示 5 对气缸内壁与活塞环，括号中的 Cr 和 HVOF 分别表示活塞环的保护层为电镀硬铬层和 HVOF 涂层。结果表明 HVOF 涂层的耐磨损性能显著优于电镀硬铬层。图 5.3-16 所示结果也证明了上述结论。

以上结果充分说明，HVOF 涂层完全可以取代电镀硬铬层。迄今已有许多关于用 HVOF 替代硬铬技术的研究报道。



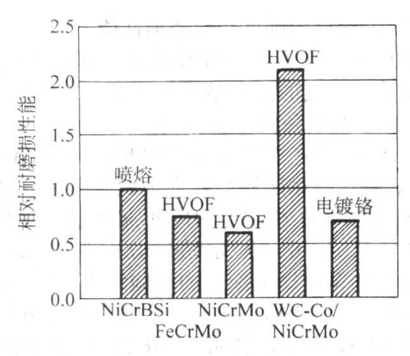


图 5.3-16 NiCrBSi 喷熔层、电镀硬铬层与各种 HVOF 涂层的耐磨损性能比

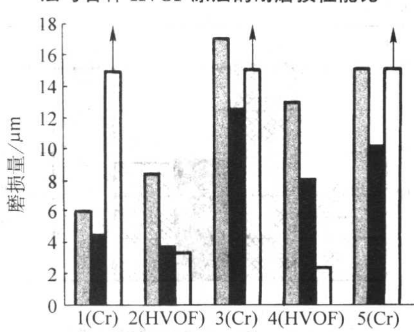


图 5.3-17 HVOF Cr_3C_2-NiCr 涂层和电镀硬铬层的耐磨损性能

□气缸最大磨损量；■气缸平均磨损量；
□活塞环平均磨损量

3.8 高速火焰喷涂方法的应用

由于具有优越的性能，HVOF 涂层的应用已遍及从航天航空发动机、民用气轮机到石油化工、汽车、钢铁冶金、造纸、生物医学等的各个领域。不仅用于磨损件的修复，而且，更多用作 OEM 的新装设备的性能强化。

自从 HVOF 在航空发动机部件，如压缩机叶片，压缩机静子叶片，轴承套等零部件上应用以来，已经基本实现了标准化，用来代替以前使用的气体爆燃喷涂层，旨在降低成本。

美国喷气式发动机制造商在完成了实验室试验的基础上，对钛合金表面的 HVOF WC-Co 涂层进行实机试验，研究指明 HVOF 涂层将能获得满意的结果，试验的成功将能大大降低涂层的成本。

HVOF MCrAlY 涂层在汽轮机第一级静叶片上的实际使用证明效果良好，可以代替比较昂贵的低气压等离子涂层和电子束物理气相沉积涂层。

在造纸行业，各种工作辊轮为了维持良好的表面粗糙度，有些需要隔半个月到四个月必须精磨一次。经涂覆 100 μm后的镜面 HVOF WC-Co 涂层，使用 15 个月后，涂层表面粗糙度几乎还与初始表面一样。

热浸镀锌槽中的沉没辊，一般采用铬 13，或喷涂自熔剂合金，由于处于熔融的锌液中，受锌液熔蚀严重，因此，寿命很短，一般只有 5 ~ 10 天。通过喷涂 HVOF WC-Co 涂层，改善了融蚀，使辊的寿命增加 2 ~ 8 倍以上。

有色金属二次加工轧辊经过采用 HVOF 涂层，寿命显著提高。如 Al 板冷轧线上的成形辊，输送辊等经喷涂 HVOF WC 金属陶瓷涂层后，其寿命可以从 0.5 ~ 1 年延长到 2 ~ 3 年。

其他各类磨损，磨蚀，冲蚀条件苛刻的零部件，经过采用 HVOF 涂层后应用效果都较明显。

在石油化工领域，HVOF 广泛用于强化轴塞。气体爆燃喷涂制备的 WC-17% Co 涂层成功地用在钻头（Tricone drill bits），钻干（Rotors）。根据气体爆燃涂层与 HVOF 涂层性能比较结果，认为 HVOF 也完全可以应用于这些零部件。对于工作在温度高达 540℃，压力高达 140 MPa 的含有腐蚀性砂浆的管线中的金属座球阀，HVOF WC-Co 涂层，Cr_3C_2-NiCr 涂层，Fe-Cr-Ni-Mo 涂层，WC-Ni 涂层的应用，大幅度提高了球阀的耐腐蚀和耐冲蚀性能，提高了使用可靠性和寿命。

4 气体爆燃喷涂技术

气体爆燃喷涂技术产生于 20 世纪 50 年代。1955 年，美国 R.M.Poorman 等人首次将气体爆燃波引入热喷涂领域，并在喷涂碳化钨金属陶瓷方面获得极大的成功。1969 年，前苏联乌克兰科学院材料科学研究所也独立研制出气体爆燃喷涂设备，主要服务于航空航天等高科技领域。该技术从问世直至 80 年代，一直处于保密状态。从 80 年代开始，前苏联开始向美国、西欧、日本、中国等国家和地区输出气体爆燃喷涂设备及技术，其应用领域也从航空航天等高科技部门逐步地向冶金、机械制造、石油化工、纺织机械等一般工业部门转移。

气体爆燃喷涂具有涂层结合强度高（可达 250 MPa）、致密度好（孔隙率 0.5% ~ 3.0%）；喷涂材料广泛；工件受热小，不发生相变或形变；操作简便、易于掌握等优点。在制备耐磨及耐磨蚀涂层方面具有独特的优势。

国内外对气体爆燃喷涂技术做了大量的工作。我国从 70 年代开始通过自行研制、引进、消化、吸收，现有各种型号气体爆燃喷涂设备约 20 台左右，并在配套喷涂材料研制、工艺质量保证、爆燃理论等方面进行了大量的研究工作。

4.1 气体爆燃喷涂技术原理

气体爆燃喷涂技术是一种利用可燃气体混合物有方向性的爆燃，将被喷涂的粉末材料加热、加速并轰击到工件表面形成保护层的一种热喷涂技术。

爆燃喷涂广泛采用乙炔、氢、甲烷、丙烷、丁烷、丙烯等可燃气体同空气或氧气的混合物。通常，气体混合物是在一端封闭的长管中爆燃的。爆燃喷涂过程一般包括可燃气体混合物填充 - 送粉及惰性气体气垫保护 - 爆燃 - 清扫等循环往复的过程，如图 5.3-18 所示：

通过混合器往一端封闭的喷枪枪膛中注入一定量的可燃气体混合物，如 $C_2H_2 + O_2$ 等，如图 5.3-18a 所示。通入 N_2 或 He 等惰性气体形成气垫（气垫的作用是在可燃气体混合物和爆燃产物之间形成隔离区域，防止回火）并通过送粉器将被喷涂粉末送入枪膛中，见图 5.3-18b。然后借助火花塞点燃枪膛中的气体混合物。可燃气体混合物最初在枪膛中发生正常燃烧，随后转入爆炸。气体混合物由燃烧转入爆炸后，产生超音速的高温爆燃产物，爆燃产物又对粉末喷涂材料加温、加速，高温（粉末颗粒被加热至塑性状态或熔融状态）、高速（最高可达 1 200 m/s）的粉末颗粒飞出枪膛后与工件相撞并在工件表面上形成高度致密的优质涂层，见图 5.3-18c。在每次循环的最后向枪膛内送入清扫气体，为继续实现下次循环作准备，如图 5.3-18d 所示。根据所选用的喷涂材料不同，上述过程将以一定的频率（一般为每秒 2 ~ 10 次）重复进行。

每次脉冲爆燃的结果，可在工件表面上形成一个涂层圆斑，其厚度一般为 5 ~ 20 μm，直径与枪膛内径相当，一般约为 20 mm。由于工件表面与喷枪之间的相对运动，各涂层圆斑以一定的步距有序地互相错落重叠，遂在工件表面上形成一个完整、均匀的涂层。根据实际需要对工件表面可进行连续多次喷涂，最终形成高达数毫米厚的涂层。

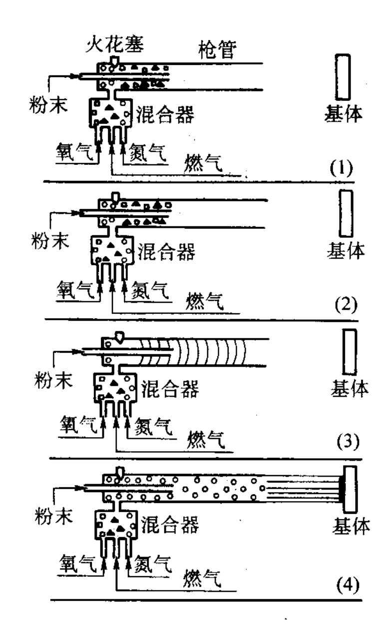


图 5.3-18 气体爆燃喷涂过程
(1) 氧气和燃气注入爆燃室；(2) 送粉及气垫保护；(3) 爆燃；(4) 清扫

4.2 爆燃喷涂的若干气体动力学问题

(1) 爆燃冲击波特性

19 世纪 80 年代，Bertlo、Leshatelier 等人对气体爆燃现象及爆燃冲击波特性进行了详细研究，之后通过 Chapman、Jouquet、Semenov、Zeldovitch 等人的工作，逐步建立了气体爆燃流体动力学唯象理论。运用该理论，可对爆燃冲击波的温度、速度、压力、密度、能量等特性参数进行计算。

根据该理论，爆燃的传播是由一种在可燃气体混合物中传播的冲击波所引起的。当冲击波的强度达到某一临界值时，该冲击波能够诱发激烈的化学反应，提供爆燃过程所需能量并保持参数稳定。爆燃的传播包括三个方面的运动：冲击波的运动、化学反应区的运动以及爆燃产物的运动，如图 5.3-19 所示。Chapman-Jouquet 表面处（图 5.3-19 中 C-C 表面）的爆燃产物参数定义为爆燃冲击波参数，S-S 表面定义为冲击波前沿。

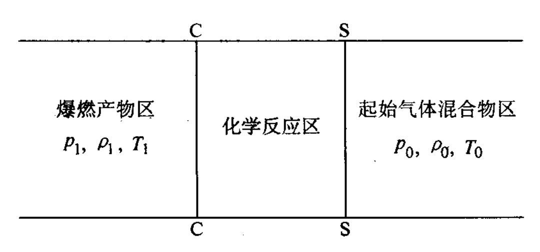


图 5.3-19 爆燃冲击波结构

爆燃产物的温度 T_1、速度 D 和压力 p_1 的表达式如下：

$$T_1 = \frac{2k}{k+1} \times \frac{Q_0}{c_V} \tag{5.3-2}$$

$$D = \frac{k+1}{k}\sqrt{\frac{8\ 310k}{M_1}T_1} \tag{5.3-3}$$

$$p_1 = 2(k-1)\rho_0 Q_0 \tag{5.3-4}$$

式中，$2k = c_p/c_V$，比热比；c_p、c_V 分别为爆燃产物的比定压热容和比定容热容；Q_0 为单位质量可燃混合气体的化学反应热；ρ_0 为起始可燃混合气体密度；M_1 为爆燃产物的平均相对分子质量。

由上述方程可知，爆燃冲击波参数对可燃气体混合物化学组成及可燃气/氧气比率非常敏感，改变可燃气体混合物的化学组成可大范围改变爆燃冲击波特性。表 5.3-2 是根据上述公式计算得出的 $H_2 + O_2$ + 其他气体混合物的爆燃冲击波参数。$C_2H_2 + O_2 + N_2$ 混合物爆燃冲击波速度如图 5.3-20 所示。

表 5.3-2 $H_2 + O_2$ + 其他气体混合物爆燃冲击波参数

气体混合物	压力比 p_1/p_0	温度 T_1/K	速度 D/m·s^{-1}
$2H_2 + O_2$	18.0	3 583	2 806
$(2H_2 + O_2) + O_2$	17.4	3 390	2 302
$(2H_2 + O_2) + 4H_2$	16.0	2 976	3 627
$(2H_2 + O_2) + N_2$	17.4	3 367	2 378
$(2H_2 + O_2) + 3N_2$	15.6	3 003	2 033
$(2H_2 + O_2) + 1.5Ar$	17.6	3 412	2 117

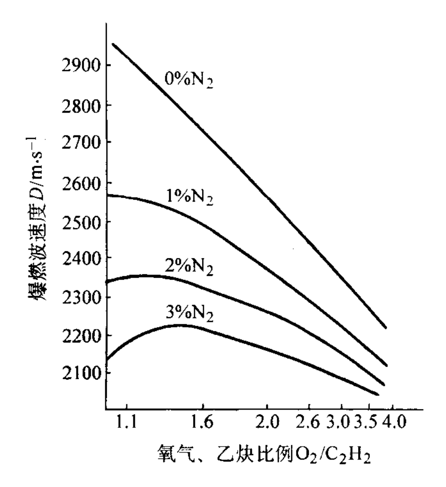


图 5.3-20 N_2 对 $O_2 + C_2H_2$ 气体混合物爆燃冲击波速度的影响

(2) 喷涂粉末颗粒与爆燃冲击波的相互作用

爆燃气体混合物点燃后，气体燃烧首先沿四周各个方向进行，在某一距离处，气体燃烧转变为稳定的爆燃冲击波，其温度、速度、压力、密度等参数保持稳定，而爆燃产物的温度、速度、压力、密度却是坐标与时间的函数，如图 5.3-21 所示。

假定喷涂粉末颗粒是球形且颗粒之间不发生相互作用，并且在忽略重力和紊流作用的情况下，爆燃冲击波的运动可以简化为一维运动。当爆燃冲击波扫过喷涂粉末颗粒时，粉末颗粒得到加速。对应于爆燃冲击波前沿的压力和温度阶跃，粉末颗粒受到的作用力可用下列方程表征：

$$F_p = \frac{\pi d_p^2}{4}\Delta p \tag{5.3-5}$$

$$F_t = -\lambda\frac{\mu_g d_p \nabla T}{2\rho_g T} \tag{5.3-6}$$

式中，F_p 为冲击波前沿压力增量而使粉末颗粒受到的作用力；d_p 为粉末颗粒直径；Δp 为冲击波前沿压力增量；F_t 为



冲击波前沿温度增量而使粉末颗粒受到的作用力；μ_g 为气体动力黏度；∇T 为温度增量；T 为温度；ρ_g 为气体密度；λ 为量纲为1的热导率，$\lambda = 9\pi\lambda_g/(2\lambda_g+\lambda_p)$；$\lambda_g$、$\lambda_p$ 为气体和粉末颗粒的热导率。

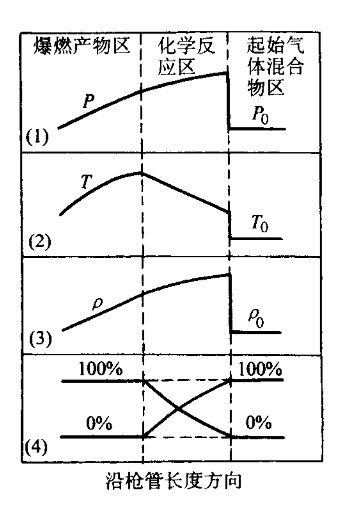


图 5.3-21 爆燃冲击波中压力 P、温度 T、密度 ρ 和浓度分布

粉末颗粒与爆燃产物互相作用，粉末颗粒得到加速，其作用力 F_g 由下式表征：

$$F_g = 0.75C_d\left[\frac{m_p\rho_g}{\rho_p}\right]\frac{|u-v|}{d} \tag{5.3-7}$$

$$C_d = \frac{24}{Re}\left(1+0.15Re^{0.687}\right) \tag{5.3-8}$$

式中，C_d 为作用力系数；ρ_p 为粉末颗粒密度；m_p 为粉末颗粒质量；v 为粉末颗粒速度；u 为爆燃产物速度；Re 为雷诺数。

实际上，F_g 对粉末颗粒加速的影响远远大于 F_p 和 F_t，忽略 F_p 和 F_t，粉末颗粒的运动方程可表述如下：

$$m_p\frac{dv}{dt} = F_g \tag{5.3-9}$$

爆燃产物的速度和密度并不是一个常数，而与粉末颗粒距爆燃冲击波前沿的的距离密切相关，一般将其简化为线性关系：

$$u = u_1\left(2\frac{x_f-d}{x_f}\right)-1 \tag{5.3-10}$$

$$\rho = \rho_x + \rho_1\left(2\frac{x_f-d}{x_f}-1\right) \tag{5.3-11}$$

式中，x_f 为爆燃冲击波前沿坐标；ρ_x 为 $x = x_f/2$ 处爆燃产物密度；d 为粉末颗粒与爆燃冲击波前沿之间的距离。

对方程（5.3-9）进行数值积分，可求得粉末颗粒在枪膛中飞行距离与时间的关系、飞行速度与距离的关系以及粉末加载深度与粉末颗粒出膛速度之间的关系，分别如图 5.3-22～图 5.3-24 所示。可以看出，当粉末加载距离为 0.6 m 时，粉末颗粒飞行速度最大。

4.3 气体爆燃喷涂设备

1955 年美国联合碳化物公司首次开发出气体爆燃喷涂技术及设备并取得专利权；乌克兰科学院材料科学研究所于 1969 年也独立研究出气体爆燃喷涂设备，并在美国、西欧、日本等国家和地区受到专利保护。经过四十多年的发展与改进，气体爆燃喷涂设备及技术日臻完善。

（1）多凸轮、多阀门系气体爆燃喷涂设备

多凸轮、多阀门系气体爆燃喷涂设备结构简图如图 5.3-25 所示，通过凸轮控制阀门的开启和关闭，从而实现对填充-气垫保护-爆燃-清扫等喷涂过程的时序控制。美国联合碳化物公司和我国航空材料研究院研制的气体爆燃喷涂设备均属此类。

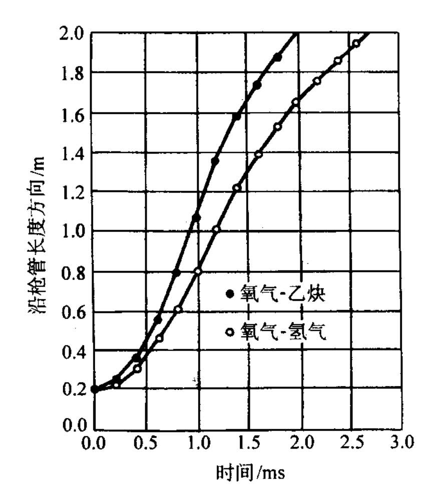


图 5.3-22 20 μm Al_2O_3 粉末颗粒在枪膛中飞行距离与时间的关系

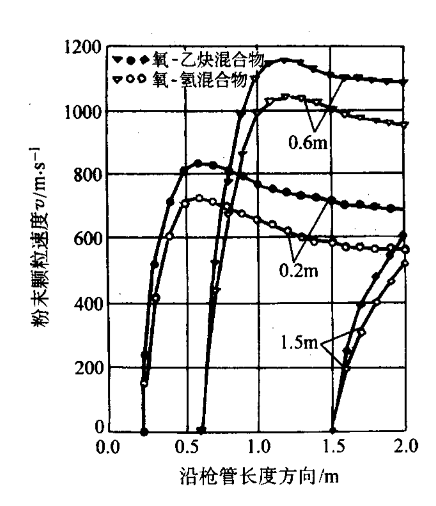


图 5.3-23 20 μm Al_2O_3 粉末颗粒在枪膛中飞行速度与距离的关系（图中 0.6、0.2、1.5 m 为粉末加载距离）

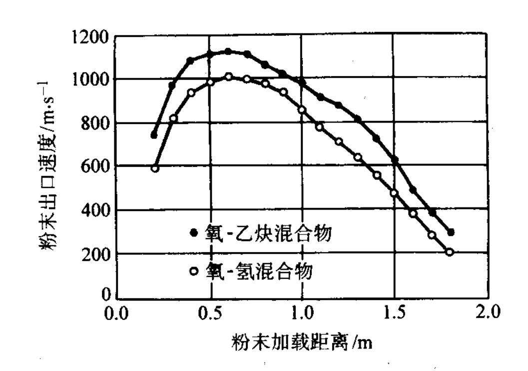


图 5.3-24 粉末加载距离对 30 μm Al_2O_3 粉末颗粒出口速度的影响



联合碳化物公司研制的设备早期简称为 UD-GUN™，之后经过多次改良，近年来又推出一种不用 N_2 气作为缓冲、清扫气体，称之为 SUPER D-GUN™ 的喷涂设备。爆燃频率一般为 8～9 次/秒，粉末利用率 60%～70%，涂层质量优良。该公司的技术和设备至今仍然保密，对外并不出售气体爆燃喷涂设备，只通过其设在世界各地的 10 多处服务厂为用户进行喷涂加工。

（2）活塞/步进缸式气体爆燃喷涂设备

活塞/步进缸式气体爆燃喷涂设备结构简图如图 5.3-26 所示。当调速电动机 7 带动传动机构工作时，凸轮 8 带动活塞 4 在步进缸 5 中作往复运动。活塞 4 的运动从上位开始，当活塞 4 向下运动达到中间位置时，进气环恰与缸体 5 两个径向进气孔相通。N_2 气通过进气环进入缸体 5 内的纵向通道，然后经由缸体 5 中的顶部气腔、导气管及缓冲器 3 进入爆燃室 2，吹拂上次爆燃遗留在室内的爆燃产物，从而完成爆燃循环过程中的"清扫过程"。

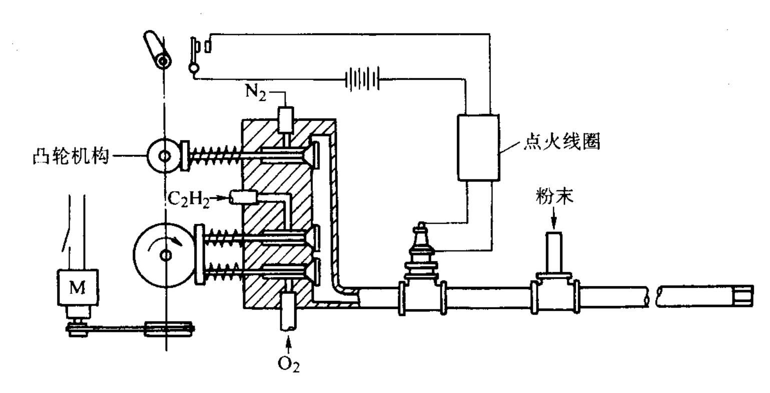


图 5.3-25　多凸轮、多阀门系气体爆燃喷涂设备结构简图

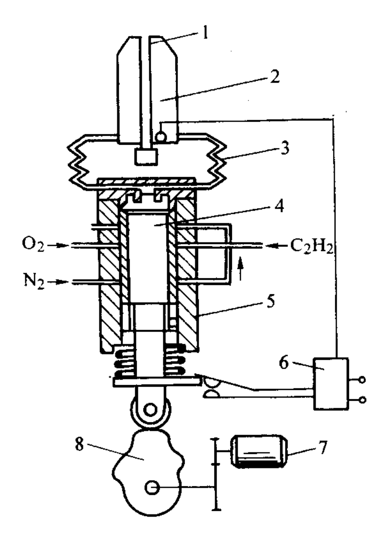


图 5.3-26　活塞/步进缸式气体爆燃喷涂设备结构简图

当传动机构继续转动时，活塞 4 向下运动至下位，这时缸体 5 下部的 N_2 气进口关闭，同时缸体 5 中部的 O_2 气进口和燃料进口开通。在活塞 4 处于下位的过程中，O_2 气从左侧进气口、燃料从右侧进气口同时进入气缸 5 内腔，O_2 与燃料气体在此混合，混合气体经由顶部气腔、导气管、缓冲器 3 进入喷枪的爆燃室 2，完成"填充过程"。

传动系统继续转动，活塞 4 由下位向上运动，当活塞 4 由下方到达中位时，关闭气缸 5 中间位置的 O_2 气及燃料进气口，并重新打开缸体 5 下部的 N_2 气进气口，这时 N_2 气通过上述通道再次进入缓冲段，但尚未进入喷枪的爆燃室 2。

当活塞 4 继续向上运动而达到上位时，缸体 5 的上、中、下三层进气口都处于关闭状态。当活塞 4 到达顶端位置的瞬间，点火凸轮使点火线路接通，导致枪膛内的点火器进行火花放电，点燃爆燃室内的气体混合物，气体混合物最初发生正常燃烧，随后转入爆炸。爆燃这个过程，是活塞 4 处于上位阶段完成的。

传动机构的凸轮 8 每转动一圈，即完成一个完整的爆燃喷涂过程。当接通点火开关 6 时，喷枪即开始无送粉的爆燃喷涂连续的循环过程。

当接通送粉开关时，粉末经 N_2 气吹拂雾化后，由 N_2 气载带，通过送粉管 1 到达喷枪枪膛内的加速段。在此，爆燃产物对其进行加热加速，高温高速的粉末颗粒冲出枪膛后、撞击到工件表面而形成坚固的优质涂层。

乌克兰科学院材料科学研究所研制并定型为"Dnerp-3"设备为该类型爆燃喷涂设备的典型代表；北京钛得新工艺材料有限公司为乌克兰材料科学研究所在中国的合资公司，主要从事生产和销售爆燃喷涂设备。"Dnerp-3"型爆燃喷涂设备技术参数如表 5.3-3 所示。

（3）使用难爆气体混合物的爆燃喷涂设备

C_2H_2-O_2 与 H_2-O_2 气体混合物均为易爆气体混合物，但回火危险性大；从安全和经济角度考虑，希望采用回火倾向小的可燃气体混合物，如液化石油气 + O_2、天然气 + O_2、丙烯气 + O_2 等；但该类型气体混合物均属难爆气体混合物，从燃烧转入爆炸的过程远较 C_2H_2-O_2 和 H_2-O_2 混合物长。该类型爆燃喷涂设备就是在考虑到难爆气体混合物的这个特点而发展起来的，目前应用较成功的设备有乌克兰材料科学研究所研制并定型的"Demeton"设备。该设备采用难爆气体 + O_2 混合物作为工作气，不需要缓冲气体，排除了易损件，因而提高了设备工作的可靠性和稳定性。"Demeton"型爆燃喷涂设备的技术参数如表 5.3-4 所示。

4.4　气体爆燃喷涂工艺参数选择

与其他热喷涂方法一样，气体爆燃喷涂的工艺过程一般包括基体的表面准备-喷涂-喷涂后处理及质量检验与控制等环节。气体爆燃喷涂的工艺参数繁多，如粉末种类与颗粒大小、燃气/氧气比率、载气流量、爆燃频率、喷涂距离、喷涂角度、喷枪移动速度等。当确定喷涂材料后，通常采用以性能（耐磨性、粘接强度、孔隙率、显微硬度等）为指标的正交试验或根据已有数据库和经验确定最佳工艺参数。本小节仅就爆燃喷涂的几个独特工艺问题进行讨论，以供参考。

（1）粉末粒度、燃气与氧气比例对气体爆燃涂层相组成的影响

以金属作为粘接剂（如 Co、Ni 等）的碳化钨涂层具有



优异的耐磨料磨损性能并能承受一定的冲击载荷，在航空航天领域得到广泛的应用。对碳化钨基复合涂层而言，其理想的相组成应为弥散分布的碳化钨硬质颗粒相＋金属相；但实际涂层的相组成往往偏离理想状态，而与喷涂粉末颗粒大小、燃气与氧气比例等参数密切相关。由表5.3-5可知：粉末颗粒越小，氧气相对于燃气的比例越大，粉末颗粒加热越充分，WC将发生分解，生成W_2C和W以及中间相Co_6W_6C或Co_3W_3C等。

表5.3-3 “Dnerp－3”型爆燃喷涂设备技术参数

工作气体	丙烷-丁烷、乙炔、氧气等
工作气压力/MPa	氧气0.4；乙炔0.15；丙烷-丁烷0.4
每炮工作气消耗量/$10^{-5}m^3$	氧气（27-37）；乙炔23；丙烷-丁烷12.5
炮膛内径/m	0.024
每炮涂层厚度/μm	3.20
爆燃频率/Hz	1～10
粉料喷涂速度/$kg\cdot h^{-1}$	氧化铝0.9～1.5；钴-碳化钨3.6～4.2；镍铬粉1.5～2.1
冷却水流量/$m^3\cdot h^{-1}$	0.08
150 μm厚的涂层效率/$m^2\cdot h^{-1}$	0.8～3.5
外形尺寸/m	1.8×0.6×0.11
质量/kg	78
距喷枪口0.5～1.0 m处噪声水平	≤150 dB
电源参数	频率：50～60 Hz；电压：220 V；功率：300 W

表5.3-4 “Demeton”型爆燃喷涂设备的技术参数

工作气体	丙烷-丁烷、甲烷、氧气等
工作气压力/psi①	氧气：25；燃料气：25
每炮工作气消耗量/$10^{-4}m^3$	氧气3.4；燃料气1.4
炮膛内径/m	0.024
每炮涂层厚度/μm	3.20
爆燃频率/Hz	2～15
粉料喷涂速度	最高150 g/min
冷却水流量/$L\cdot min^{-1}$	4.0
100 μm厚的涂层效率/$m^2\cdot h^{-1}$	5.4
外形尺寸/m	2.3×0.54×0.25
质量/kg	56
距喷枪口1 ft处噪声水平/dB	140
环境最大湿度/%	90
电源参数	频率：60 Hz；电压：110 V；功率：100 W

① psi = 1 bf/in^2 = 4.448 22 N/（6.451 6×10^{-4} m^2）= 6.895 kPa。

表5.3-5 粉末粒度和燃气/氧气比例变化时80WC-20Co涂层的相组成

粉末粒度	C_2H_2：O_2	WC	W_2C	W	Co	Co_6W_6C
$D_{P\,I}$	1:1	45±5	18±3	7±2	15±2	14±2
$D_{P\,I}$	1:1.1	35±3	30±2	6±1	14±3	15±2
$D_{P\,I}$	1:1.2	21±2	31±2	18±2	14±3	15±2
$D_{P\,I}$	1:1.4	15±2	35±3	20±2	13±3	15±2
$D_{P\,I}$	1:1.6	14±2	46±2	10±2	13±2	15±2
$D_{P\,II}$	1:1	70±5	3±0.2	5±0.5	18±2	
$D_{P\,II}$	1:1.1	61±5	9±2	9±2	18±2	
$D_{P\,II}$	1:1.2	35±3	28±2	17±2	16±2	
$D_{P\,II}$	1:1.4	35±3	28±2	17±2	16±2	
$D_{P\,II}$	1:1.6	28±2	40±3	11±2	16±2	

注：$D_{P\,I}$—平均粒径2～5 μm，原始粉末相组成（质量分数）：77%WC；3%W_2C；19.5%Co。

$D_{P\,II}$—平均粒径20～40 μm，原始粉末相组成（质量分数）：80%WC；1.6 %W_2C；18.4%Co。

Mo-MoB涂层是近年来开发出的防黏着性能优异的涂层，Mo-B二元相图如图5.3-27所示。通过控制气体爆燃喷涂的工艺参数，可以获得不同Mo含量的Mo-MoB涂层，如图5.3-28所示；并且Mo与MoB能形成固溶体，涂层成分均匀，此类型涂层在活塞环上已得到成功应用。

（2）喷涂角度对爆燃喷涂涂层性能影响

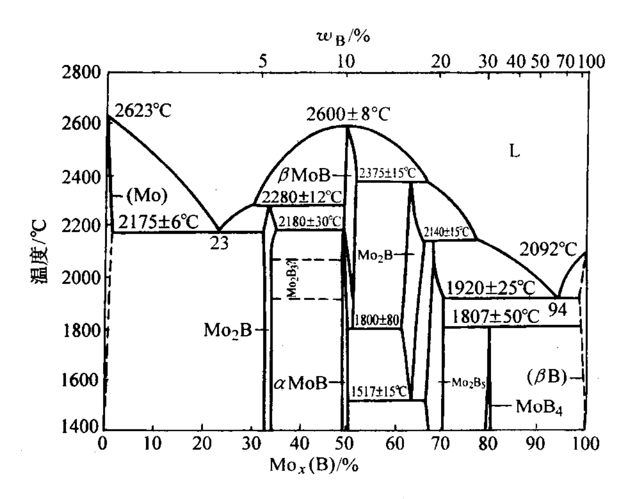


图 5.3-27　Mo-B 二元相图

喷涂作业时，由于受到工件本身结构的限制，喷涂角度往往小于 90°。表 5.3-6 ~ 表 5.3-8 为联合碳化物公司提供的实验数据，由表可知：对所选 WC-11Co 和 WC-14Co 涂层而言，涂层性能对喷涂角度的变化不敏感，当喷涂角度在 45° ~ 90°之间变化时，涂层的硬度、抗冲蚀性能和耐低应力磨料磨损性能几乎不变。

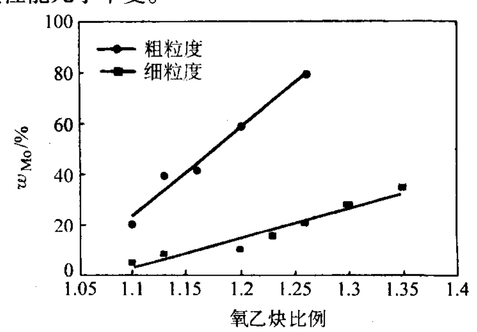


图 5.3-28　Mo 含量与燃气/氧气比例及粉末颗粒大小之间的关系

表 5.3-6　喷涂角度与 WC-11Co 涂层的硬度

喷涂角度 / (°)	平行于喷涂平面处平均硬度 HV0.3 /MPa	平行于喷涂平面处硬度标准偏差 /MPa	垂直于喷涂平面处平均硬度 HV0.3 /MPa	垂直于喷涂平面处硬度标准偏差 /MPa
90			1 006	81
60	1 048	97	1 092	115
45	1 067	73	1 058	81

注：试样数为 15。

表 5.3-7　喷涂角度与 WC-11Co 涂层的冲蚀率

冲蚀角 / (°)	喷涂角度 / (°)	平行于喷涂平面处平均冲蚀率 /μm·g⁻¹	平行于喷涂平面处冲蚀率标准偏差 /μm·g⁻¹	垂直于喷涂平面处平均冲蚀率 /μm·g⁻¹	垂直于喷涂平面处冲蚀率标准偏差 /μm·g⁻¹
90	90			106	3.0
	60			103	1.0
	45			108	2.0
30	90	19.5	0.29	21.8	0.55
	60	19.8	0.50	23.1	0.58
	45	21.6	0.29	24.7	0.76

注：冲蚀实验按 ASTM G76—83 标准进行，刚玉砂粒度 27 μm，冲击速度 90 m/s。

表 5.3-8　喷涂角度与 WC-14Co 涂层的体积磨损率

喷涂角度 / (°)	体积磨损率平均值 /cm³·r⁻¹	体积磨损率标准偏差 /cm³·r⁻¹
90	1.55	0.05
60	1.62	0.17
45	1.62	0.002

注：干砂/橡胶轮低应力磨料磨损试验按 ASTM G63—1984 标准进行；转数：6 000 r；载荷：133.446 6N（30 lb）。

4.5　气体爆燃喷涂材料及其应用

气体爆燃喷涂粉末材料按其成分可分为四类：金属及其合金；自熔合金粉末；陶瓷；复合材料。其应用领域也从航空航天等高科技部门逐步向冶金、机械、纺织、石油化工、钻探等民用工业部门转移，并且其应用领域仍在不断扩展之中。

（1）硬质耐磨碳化物基复合材料

以碳化物为基的复合涂层，具有一系列宝贵性能。其中最主要的性能是硬度高、耐金属和非金属材料磨损性能好，且在经受高温作用时仍很大程度上保持着这些宝贵特性。用金属作粘接剂的碳化物基涂层，具有良好的力学性能：弹性模量高，可达 490 GPa；抗弯强度 980 ~ 1 960 GPa；冲击韧度 1.96 ~ 4.9 J/cm²。这类涂层的一个显著特点是在强韧的基体相（如 Co、Ni 等）中弥散分布着硬质耐磨相（如 WC、TiC、Cr_3C_2、ZrC、TaC、$WTiC_2$、B_4C 等），因而涂层的硬度高、耐低应力磨粒磨损和冲蚀性能好。

1）以金属作为粘接剂的碳化钨涂层及其应用实例　Co、Ni、Al 等作为金属粘接相应用，WC 或 WC + W_2C 共熔物为硬质相。由 Co-WC 二元相图可知，1 340℃时，存在 γ + WC 低共溶混合物（γ 相为 W 和 C 在 Co 中的固溶体）。WC 的分解温度为 2 775℃、W_2C 熔点 2 800℃，因此，在喷涂碳化钨基涂层时，碳化钨会发生分解、氧化。在 600 ~ 2 000℃范围内，C 和 W 均会氧化，生成 CO_2、WO_3。由于 C 的损失，将



对涂层产生不利影响。正是由于上述原因，采用气体爆燃喷涂制备碳化钨涂层的性能优于等离子涂层。

航空燃气轮机透平叶片采用钛合金制造，基材硬度 27～36HBS，叶片在工作时常因腐蚀磨损和一定的冲击载荷共同作用下而失效。在叶片防振翼缘处喷涂 80WC-20Co 涂层，涂层厚度：300～350 μm；硬度：HV9 500～11 000 MPa；结合强度：120 MPa；孔隙率：＜1%；叶片寿命提高 3 倍。

在塑料、电线电缆等工业领域中，挤出机螺旋在挤出复合物时要经受氧化物、玻璃纤维等磨料的严重磨损和腐蚀磨损。在其磨损部位喷涂 WC-Co 或 WC-Ni 涂层可使其寿命大幅度提高。

2）以金属作为粘接剂的碳化铬涂层及其应用实例　当温度超过 500℃时，由于 WC 氧化，Co 基 WC 涂层的耐磨性显著降低。在 500～980℃范围内，NiCr-Cr_3C_2 涂层就显得颇为适用，该类型涂层在上述温度范围内和侵蚀性介质中的耐磨性好。以 15% NiCr-85% Cr_3C_2 爆燃涂层为例，其特点是：在氧化性介质中的使用温度可高达 980℃；20～760℃之间的线胀系数 $11.5\times10^{-6}℃^{-1}$；弹性模量 124.5 GPa；硬度 7.84 GPa；耐压强度 519 MPa；孔隙率＜1%。

气轮机叶片采用耐热合金制造，基材硬度 HV5 000 MPa。气轮机叶片在 870℃的环境下工作，并且受到煤油燃烧产物的高温腐蚀和冲刷。在气轮机叶片表面上喷涂 NiCr-Cr_3C_2 材料，涂层厚度：80～100 μm；硬度：HV13 000 MPa；孔隙率：＜1%；涂层使用寿命提高 5 倍。

直升飞机气轮机二级喷射装置采用耐热合金制造，基材硬度 163～217HBS。该零件在燃烧的煤油中工作，最高温度 400℃。该零件损伤后一般采用爆燃喷涂方法进行修复以恢复尺寸。喷涂材料：Cr_3C_2-NiCr；涂层厚度：200 μm；硬度：HV10 450 MPa；孔隙率：＜1%。

（2）氧化物基复合材料

Al_2O_3 及 Al_2O_3 基复合粉末（Al_2O_3-Ni、Al_2O_3-TiO_2、Al_2O_3-Cr_2O_3）；Cr_2O_3；甚至 Y_2O_3 或 CeO_2 稳定的 ZrO_2 均可应用爆燃喷涂方法进行沉积，保护或修复在磨损、腐蚀或高温等苛刻条件下工作的零部件。

采用 TiO_2 包复 Al_2O_3，与 Al_2O_3 涂层相比，前者具有更好的塑性和抗冲击性能，当 TiO_2 含量（质量分数）为 13% 时，涂层具有最高的结合强度。Al_2O_3 熔点高，在喷涂过程中形成多孔的涂层骨架，而 TiO_2 熔点较低，能牢固地黏附在 Al_2O_3 涂层的孔隙中、起焊合密封作用，因而该类涂层致密，磨削加工较容易，耐蚀性和抗高温氧化能力增强。

在纺织、塑料、电线电缆等工业领域中，对经受严重磨损和腐蚀磨损的零部件，选择 Al_2O_3-TiO_2 复合粉末，采用爆燃喷涂技术对该零部件进行修复或预保护，可使其寿命提高数倍、甚至数十倍。

5　电弧喷涂

1910 年瑞士工学博士 M.U.Schoop 发明了第一个金属喷涂装置，即“固定式坩埚熔融喷涂装置”。1917 年设计和制造了世界上第一把“电弧喷涂枪”。这些都是电弧喷涂的原始雏形，并没有得到重视和推广。直到“二战”期间，军用器械的修理比较频繁，后方使用的机床、电机等设备也要赶时间抢修，于是金属喷涂的作用才得到重视。1945 年“二战”结束后，美国军用 Metco-2E 型线材气喷枪第一次带有丝材进给速度可以调定的自动调节装置，使金属喷涂作业进入了可以长期稳定喷涂的新阶段。进入 20 世纪 60 年代至 70 年代，以英国 Metalisation 公司的电弧喷涂设备为代表标志着电弧喷涂设备已形成规格化和系列化。从 80 年代开始，电弧喷涂枪则向着高效、低耗、高稳定性和便于维护方向发展，例如美国 Metallizing 公司推出的 Mogul 轻便拉丝电弧喷涂枪，Colmonoy 公司的推丝电弧喷涂枪，TAFA 公司的 8850、8860、9000 型电弧喷涂枪，Metco 公司的 SmartArc 350pp 电弧喷涂枪，英国 Metalisation 公司推出的推拉式电弧喷涂枪等。

电弧喷涂技术在我国的应用也有相当长的历史，50 年代初期，它就作为一种新技术由前苏联介绍到中国。上海喷涂机械厂的 SCDP-3 型电弧喷涂枪是该时期的典型代表。但是由于设备和工艺水平所限，所得到的涂层质量不高，喷涂枪工作也不可靠，大大影响了它的应用效果。到 70 年代后期，电弧喷涂在中国处于几乎被淘汰的状态。80 年代以来，随着科学技术的进步及等离子喷涂和超音速火焰喷涂技术的发展，电弧喷涂技术也得到了较大的发展，成为热喷涂技术中最受重视的技术之一。特别是，70 年代末，粉芯丝材的出现给电弧喷涂带来了生机。粉芯丝材既克服了高合金成分带来的难以拔丝的困难，同时还使一些不能导电的颗粒材料在电弧喷涂上得以应用，由于粉芯丝材成分调节容易，生产周期短，便于优选材料且具有较低成本等特点，很大程度上促进了电弧喷涂的发展。进入 80 年代以后，电弧喷涂设备向精密化和自动化方向发展，使涂层质量得到进一步提高，应用范围也越来越广泛，使电弧喷涂又重新得到了各工业领域的重视。目前，国内研制的电弧喷涂枪的典型代表为：北京新迪表面技术有限公司开发的 CMD-AS 系列推丝式电弧喷涂枪，上海喷涂机械厂的 QD7-250 拉丝式电弧喷涂枪，武汉材料保护研究所的 DP-400 拉丝式电弧喷涂枪和 DP-600A 推丝式电弧喷涂枪以及沈阳工业大学 SCP 系列推丝式电弧喷涂枪等。

近年来，随着传统电弧喷涂技术的不断完善，又涌现出了许多电弧喷涂新技术，如高速电弧喷涂、高速脉冲电弧喷涂、HVOF-EA 复合电弧喷涂、保护气氛电弧喷涂、真空电弧喷涂、等离子转移电弧喷涂及单丝电弧喷涂等新技术。这些电弧喷涂新技术的出现，不仅提高了喷涂效率，而且进一步改善了电弧喷涂涂层的质量，从而更加拓宽了电弧喷涂的应用领域。

5.1　电弧喷涂原理

电弧喷涂是以电弧为热源，将熔化的金属丝用高速气流雾化，并以高速喷射到工件表面形成涂层的一种工艺。喷涂时，两根丝状喷涂材料经送丝机构均匀、连续地送进喷枪的两个导电嘴内，导电嘴分别接喷涂电源的正、负极，并保证两根丝材端部接触前的绝缘性。当两根丝材端部接触时，由于短路产生电弧。高压空气将电弧熔化的金属雾化成微熔滴，并将微熔滴加速喷射到工件表面，经冷却、沉积过程形成涂层。图 5.3-29 是电弧喷涂原理示意图。此项技术可赋予工件表面优异的耐磨、防腐、防滑、耐高温等性能，在机械制造、电力电子和修复领域中获得广泛的应用。

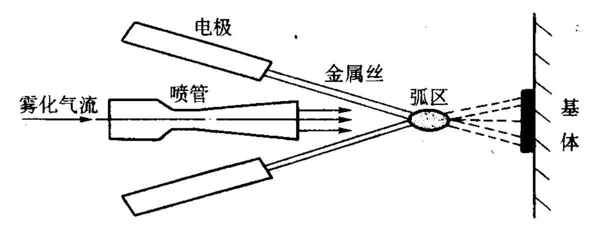


图 5.3-29　电弧喷涂原理示意图

5.2　电弧喷涂系统

电弧喷涂设备系统由电弧喷枪、控制箱、电源、送丝机



构和压缩空气系统组成，图 5.3-30 所示为其设备简图。

1）电弧喷涂电源　电弧喷涂电源采用平的伏安特性。过去采用直流电焊机做电弧喷涂电源，由于电焊机具有陡降的外特性，电弧工作电压在 40 V 以上，使喷涂过程中喷涂丝的含碳量烧损较大，降低涂层硬度。平的伏安特性的电弧喷涂电源可以在较低的电压下喷涂，使喷涂层中的碳烧损大为减少（约减少 50%），可以保持良好的弧长自调节作用，能有效地控制电弧电压。平特性的电源在送丝速度变化时，喷涂电流迅速变化，按正比增大或减小，维持稳定的电弧喷涂过程。该电源的操作使用也很方便。根据喷涂丝材选择一定的空载电压，改变送丝速度可以自动调节电弧喷涂电流，从而控制电弧喷涂的生产率。

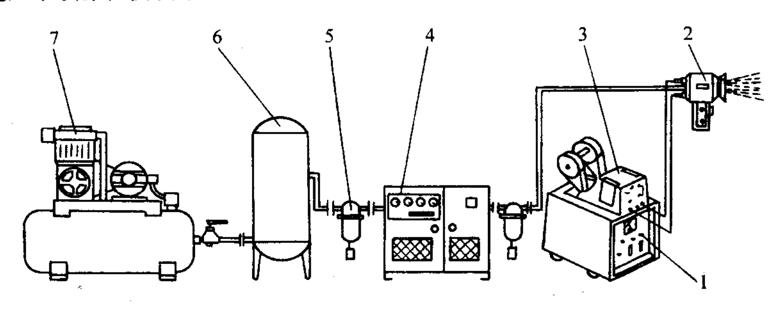


图 5.3-30　电弧喷涂设备原理系统简图
1—电源；2—喷枪；3—送丝机构；4—冷却装置；5—油水分离器；
6—储气罐；7—空气压缩机

2）电弧喷涂枪　电弧喷涂枪是电弧喷涂设备的关键装置。它将连续送进的丝材在喷涂枪前部以一定的角度相交，由于丝材各自接于直流电源的两极而产生电弧，从喷嘴喷射出的压缩空气流对着熔化金属吹散形成稳定的雾化粒子流，从而形成喷涂层。

为了获得稳定的粒子流，必须设计出良好结构的雾化喷嘴。经常出现的问题是雾化粒子流的喷射经常发生波动，严重时会使喷涂中断。由于丝材从送丝机构出来后，存在着固有弯曲，从导电嘴伸出后不能总是相交在喷枪几何中心。当这个交点偏离气流中心时，造成雾化气流的波动。为此，电弧喷涂枪多采用使丝材端部在雾化喷嘴内的方案。该方案保证丝材的弯曲使交点偏移时，仍能在雾化喷嘴气流中，从而保证稳定的雾化过程。

3）送丝机构　送丝机构分为推式送丝机构和拉式送丝机构两种，目前应用较多的是推式送丝机构。该设计方案中送丝机构与喷枪分离，送丝机构的驱动可以采用普通的直流伺服电机，采用每根丝用双主动送丝轮推送。该送丝机构送丝推动较单驱动送丝力大 50% ~ 70%。直流电机的调速方法有两种方式：自耦变压器调速和晶闸管调速。第一种调速方式可靠、实用、线性好；缺点是体积大、笨重。考虑设备的空间要求采用第二种方式，采用晶闸管调速方式，其使用性能良好，能满足设备的工作要求。

5.3　电弧喷涂技术特点

1）涂层性能优异　应用电弧喷涂技术，可以在不提高工件温度、不使用贵重底材的情况下获得性能好、结合强度高的表面涂层。一般电弧喷涂涂层的结合强度是火焰喷涂涂层的 2.5 倍。

2）喷涂效率高　电弧喷涂单位时间内喷涂金属的重量大。电弧喷涂的生产效率正比于电弧电流。如：当电弧喷涂电流为 300 A 时，喷 Zn，30 kg/h；Al，10 kg/h；不锈钢，15 kg/h。比火焰喷涂提高了 2 ~ 6 倍。

3）节能　电弧喷涂的能源利用率明显高于其他喷涂方法，电弧喷涂的能源利用率达 57%，而等离子喷涂和火焰喷涂的能源利用率分别只有 12%和 13%。

4）经济性好　电弧喷涂的能源利用率很高，加之电能的价格又远远低于氧气和乙炔，其费用通常约为火焰喷涂的 1/10。设备投资一般为等离子喷涂设备的 1/5 以下。

5）安全性好　电弧喷涂技术仅使用电和压缩空气，不用氧气、乙炔等助燃、易燃气体，安全性高。

6）设备相对简单，便于现场施工　与超音速火焰喷涂技术、等离子喷涂技术、爆炸喷涂技术相比，电弧喷涂设备体积小，重量轻，使用、调试非常简便，使得该设备能方便地运到现场，对不便移动的大型零部件进行处理。

由于电弧喷涂具备以上优点，许多国家对它都很重视。电弧喷涂技术在航天、航空、能源、交通、机械、冶金、国防等领域得到了广泛的应用。全军装备维修表面工程研究中心是国内最早开发并研究该技术的单位之一，并已经将该技术应用于防腐、耐磨及设备维修等领域，成功地解决了钢结构件、舰船和锅炉水冷壁等的腐蚀以及大型贵重装备零部件的修复等问题。

5.4　高速电弧喷涂技术

传统的电弧喷涂技术获得的涂层在结合强度、孔隙率及表面粗糙度等方面与等离子喷涂和超音速火焰喷涂（HVOF）技术相比还有较大差距。通过改善电弧喷涂设备和材料，可显著提高喷涂层质量和性能。研究表明，提高熔滴的飞行速度是解决电弧喷涂涂层质量的重要途径之一。因此，为了拓宽电弧喷涂技术的应用领域，提高喷涂层的质量，开发出高速电弧喷涂技术。高速射流电弧喷涂是利用新型拉伐尔喷管设计和改进喷涂枪，采用高压空气流作雾化气流，可加速熔滴的脱离，使熔滴加速度显著增加并提高电弧的稳定性。

（1）高速电弧喷涂技术的特点

新型高速电弧喷涂与普通电弧喷涂相比，具有以下显著的优点。

1）熔滴速度显著提高，雾化效果明显改善　在距喷涂枪喷嘴轴向 80 mm 范围内的气流速度达 600 m/s 以上，而普通电弧喷涂枪仅为 200 ~ 375 m/s；最高熔滴速度达到 350 m/s。且熔滴平均直径为普通喷涂枪雾化粒子的1/3 ~ 1/8。

2）涂层的结合强度显著提高　高速电弧喷涂防腐用 Al 涂层和耐磨用 3Cr13 涂层的结合强度分别达到 35 MPa 和 43 MPa，是普通电弧喷涂层的 2.2 倍和 1.5 倍。

3）涂层的孔隙率低　高速电弧喷涂 3Cr13 涂层孔隙率小于 2%，而相应的普通电弧喷涂层孔隙率大于 5%。

高速电弧喷涂技术的出现，使电弧喷涂的涂层质量和性能得到进一步的提高，从而使电弧喷涂技术上升到一个新的高度。高速电弧喷涂技术经济性能好、实用性强，是一项适合我国国情、易于推广的高新技术。它对节材、节能有重大意义，特别是在船舶及其他海洋钢结构防腐，电站锅炉管道防热腐蚀、耐冲蚀，贵重零件的修复等方面，有着巨大的应



用价值。高速电弧喷涂技术的开发与研究对我国的经济建设有着重要的意义。

（2）高速电弧喷涂技术方案

提高电弧喷涂的粒子喷射速度和电弧稳定性是高速射流电弧喷涂技术研究的主要内容，为实现以上目标可通过下面几种途径：

1）高速射流电弧喷涂技术方案　根据空气动力学的有关原理，采用拉伐尔喷管将雾化空气加速达到超音速，实现高速电弧喷涂。

2）超音速射流电弧喷涂技术方案　利用液体燃料燃烧产生的超音速火焰气流作为雾化气体，从而实现超音速射流电弧喷涂。该方案采用液体燃烧加速器实现高速电弧喷涂。该方案利用乙醇、煤油等液体燃料燃烧产生的高速焰流作为雾化气流来使弧区熔融金属雾化，这种雾化气体能使涂层的质量和性能得到明显提高。在燃料室中注入燃料，燃烧并预热进入室内的压缩空气，热膨胀的高温焰流通过喷嘴加速对电弧喷涂枪形成的熔化金属进行喷涂雾化。

3）高速射流二次雾化方案　该方案采用两股气流来雾化和加速熔融的金属液滴，第一股气流是高速电压的轴向气流，该气流从轴向直接吹向金属丝材端部形成的弧区，使金属液滴作轴向运动，并且完成粒子的第一次雾化；第二股气流是从侧面与轴向成一定的角度呈环状吹向弧区，该股气流的压力和流速比第一股低，它主要起二次雾化粒子的作用，使粒子更加细化，飞行速度提高。如果第二股气流采用 N_2、Ar 等气体，更能提高涂层的质量。

图 5.3-31 为采用方案 1）产生的高速喷涂射流（左）与传统电弧喷涂（右）的对比情况，高速电弧喷涂的粒子射流束流集中，飞行速度明显提高。

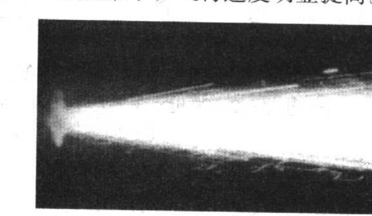


图 5.3-31　高速电弧喷涂射流于传统电弧喷涂射流对比

5.5　电弧喷涂材料

高速电弧喷涂丝材包括两类，一类是实心丝材，另一类是粉芯丝材。实心丝材经熔炼、拉拔等工艺生产，是目前采用的主要喷涂材料。粉芯丝材包括外皮和粉芯两部分，是由金属外皮内包装着不同类型的金属、合金粉末或陶瓷粉末构成的，因而同时具备丝材和粉末的优点，能够进行柔性加工制造，拓宽了涂层材料的成分范围，并可制造特殊的合金涂层和金属陶瓷复合材料涂层。

（1）实心丝材

实心丝材主要包括：有色金属丝材，如铝、锌、铜、钼、镍等金属及其合金；黑色金属丝材，如碳钢、不锈钢等。随着高速电弧喷涂技术的发展，丝材的品种也不断增加。复合丝、自粘接复合丝、轴承合金丝、铝青铜丝、超低碳不锈钢丝等新的丝材不断出现。各种微量元素的加入，大大提高了涂层的性能。下面是常用的材料及其主要用途。

1）锌及锌合金　锌为银白色金属，在大气和水中具有良好的耐蚀性，而在酸、碱、盐中不耐腐蚀。当水中含有二氧化硫时，它的耐腐蚀性能也很差。在锌中加入铝可以提高喷涂层的耐蚀性能，因此目前也大量使用锌-铝合金喷涂材料。锌喷涂层已广泛应用于室外露天的钢铁构件，如水门闸、桥梁、铁塔和容器等的常温腐蚀防护。

2）铝及铝合金　铝用于防腐蚀喷涂时，作用与锌相似。它与锌相比，密度小，价格低廉，在含有二氧化硫的气体中耐腐蚀效果比较好。铝还可以用作耐热喷涂层。铝在高温作用下，能在铁基体上扩散，与铁形成抗高温氧化的 Fe_3-Al 金属间化合物，从而提高了钢材的耐热性。目前，铝及铝合金喷涂层已广泛用于储水容器、硫磺气体包围的钢铁构件、食品储存器、燃烧室、船体和闸门等的腐蚀防护。Zn-Al 伪合金涂层也具有优异的防腐蚀性能。

3）铜及铜合金　纯铜主要用作电器开关和电子元件的导电喷涂层及塑像、工艺品、水泥等建筑表面的装饰喷涂层。黄铜喷涂层广泛应用于修复磨损和加工超差的零件，修补有铸造砂眼、气孔的黄铜铸件，也可以用作装饰喷涂层。铝青铜的结合强度高，抗海水腐蚀能力强，并具有很好的耐腐蚀疲劳性和耐磨性。主要用于修复水泵叶片、气闸阀门、活塞、轴瓦，也可用来修复青铜铸件及用作装饰喷涂层。

4）镍及镍合金　镍合金中用作喷涂材料的主要为镍铬合金。这类合金具有非常好的抗高温氧化性能，可在 880℃ 高温下使用，是目前应用很广的热阻材料。它还可以耐水蒸气、二氧化碳、一氧化碳、氨、醋酸及碱等介质的腐蚀，因此镍铬合金被大量用作耐腐蚀及耐高温喷涂层。

5）钼　钼在喷涂中常作为粘接底层材料使用。还可以用作摩擦表面的减摩工作涂层，如活塞环、刹车片、铝合金气缸等。

6）碳钢及低合金钢　碳钢和低合金钢是应用广泛的高速电弧喷涂材料。它具有强度较高、耐磨性好、来源广泛、价格低廉等特点。高速电弧喷涂一般采用高碳钢，以弥补碳元素的烧损。

（2）粉芯丝材

目前应用的粉芯丝材包括 7Cr13 耐磨丝材、低碳马氏体丝材、Al/Al_2O_3、Al-SiC 粉芯防滑丝材、Fe_3Al、Fe_3Al-WC、FeAl-Cr_3C_2、FeCrAl-WC 等抗高温腐蚀冲蚀丝材及 Zn 基防腐丝材等。常用粉芯丝材及其主要应用领域如表 5.3-9 所示。

表 5.3-9　常用粉芯丝材及应用领域

丝材	主要成分	主要应用领域
7Cr13 耐磨丝材	FeCCrMn	马氏体不锈钢组织，涂层硬度高，可用于造纸烘缸、压力柱塞、曲轴等零部件修复
低碳马氏体丝材	FeCrNiMo	低碳马氏体组织，线胀系数小，可以喷涂较厚的涂层，具有较好的韧性和耐磨性，可以用作打底涂层
奥氏体不锈钢丝材	FeCrNi	奥氏体不锈钢组织，配合适当的封孔剂，涂层具有良好的耐晶间腐蚀与点蚀性能
FH-16 防滑丝材	Al/Al_2O_3	铝基复合陶瓷涂层，具有较高的摩擦因数和良好的摩擦因数保持能力，可用作防腐防滑耐磨涂层
Fe-Al 复合丝材	Fe-Al/WC Fe-Al/Cr_3C_2	可制备 Fe-Al 金属间化合物复合涂层，可应用于电厂燃煤锅炉管道等的高温冲蚀磨损防护



续表 5.3-9

丝材	主要成分	主要应用领域
Zn 基防腐丝材	ZnAlMg ZnAlMgRe	用于海洋气候环境下舰船、港口设备、海上石油平台等装备的腐蚀防护

5.6　高速电弧喷涂雾化特性

雾化在高速电弧喷涂中起重要的作用，涂层的质量优劣很大程度上取决于雾化效果。雾化粒子的速度、粒度及其分布是涂层质量的决定因素。影响电弧喷涂粒子雾化特性的主要因素有雾化气流流场分布特性、气流速度和流量，以及电弧喷涂工艺参数和喷涂材料热物理性能等，其中流场分布、气流速度和熔融金属表面张力对粒子雾化特性有决定性影响。

气流速度对电弧喷涂粒子雾化效果的影响主要表现在气流速度越高，处于气-固（液）二相流中的丝端熔化金属承受的气动阻力越大，粒子的雾化效果越好。而气动阻力主要由气流与液态金属表面间的摩擦阻力和液态金属迎气面和背气面之间的压差力组成，气流速度越大，摩擦阻力越高；处于超音速流场中的液态金属颗粒承受的压力差远大于低速流场中的压力差，不可忽略它对雾化效果的影响。气流和熔滴之间的相对速度是熔滴受到的气动力的主要因素，影响熔滴的变形和破裂，从而影响雾化效果。用动能来描述气动力，用表面能来描述表面张力，则粒子的最大直径可按下式确定：

$$d_{\max}=\frac{2c\sigma}{\rho_g v^2} \tag{5.3-12}$$

式中，c 为常数；σ 为熔滴表面能；ρ_g 为气流密度；v 为气流和熔滴的相对速度。

由式（5.3-12）可知，气流速度越大，$d_{\max}$ 越小，雾化后的粒子细小均匀。大的气体流量也能促进粒子的加速和均匀分布，但受压气机流量的匹配制约。

液态金属的黏度和表面张力对其雾化效果也有较大影响，黏度越大，表面张力越大，雾化效果越差。雾化伴随着大量的自由表面的形成，表面张力越小，自由表面越容易形成。雾化很大程度上是气动力和表面张力的相互作用，表面张力越小，越有助于熔滴的变形和破裂。

(1) 雾化粒子特点

正常喷涂条件下，均匀送进的金属丝材端部频繁地发生金属熔化-熔化金属脱落成熔滴-熔滴雾化成粒子的过程。雾化粒子的尺寸、速度和温度直接影响涂层的性能。因此，研究雾化粒子的受力情况很有必要。熔融态粒子在脱离电极端部时的受外力情况如图 5.3-32 所示。

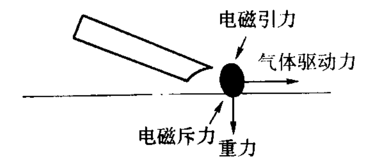


图 5.3-32　雾化粒子受力分析

电弧喷涂雾化粒子的粒度一般从几微米到上百微米，在所受的力当中电磁力和重力相对于气体驱动力而言是微不足道的，熔融态粒子在电弧喷涂过程中主要受雾化气流的作用。因此，我们通过改变雾化气体流态改进的高速电弧喷涂枪实际上是增加了气体对粒子的作用力。该力对粒子的作用可以归纳为碎化力和加速力两种形式，同时因为粒子在喷涂过程中呈熔融态，所以在粒子的表面必然存在表面张力的作用，碎化力必须克服表面张力才能起到碎化粒子的作用。加速力主要与气流的速度和流量有关系。雾化粒子受力计算公式：

$$电磁力=\frac{\mu_0 I^2}{4\pi}\left(\frac{d}{b}\right)^4 \tag{5.3-13}$$

式中，d 为粒子直径；b 为丝材直径；I 为电流强度；μ_0 为磁导率。

$$气体驱动力=\frac{1}{4}C_D\rho_g\gamma^2A \tag{5.3-14}$$

式中，ρ_g 为气流密度；γ 为气流和粒子两相的相对速度；A 为气流束截面积；C_D 为拖动系数。

$$表面张力=\pi d\sigma \tag{5.3-15}$$

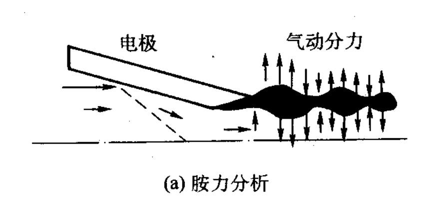
式中，σ 为表面张力系数。

熔滴脱落的临界状态：

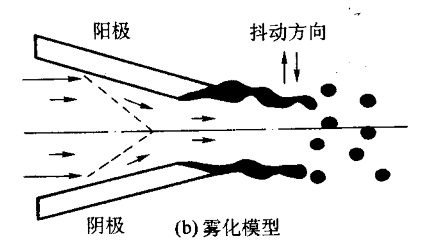
$$\frac{\mu_0 I^2}{4\pi}\left(\frac{d}{b}\right)^4+\frac{1}{4}C_D\rho_g\gamma^2A=\pi d\sigma \tag{5.3-16}$$

由式（5.3-16）可知，气流速度越高，丝材越细，电流越大，脱落的熔滴越小。

在上述试验结果和雾化气流流场分析的基础上，提出如下的高速电弧喷涂粒子雾化模型。图 5.3-33b 为高速电弧喷涂熔融金属丝材雾化模型。高速电弧喷涂的雾化以两种方式进行，一是从弧区喷出的不规则大颗粒熔滴，在高速射流的冲击和剪切作用下，发生“二次碎裂”，在电弧不稳定燃烧时雾化以这种方式为主，产生较大粒度的粒子。二是根据气体动力学原理，处于超音速流场中的不规则液态金属细丝的凸峰部分气流速度增加，气压降低，而凹谷部分气流速度减慢，气压增大，从而在凸峰和凹谷之间产生压力差，即附加的气体动力学分力，在液体表面张力的共同作用下，凸峰逐渐升高，凹谷逐渐下降，最终造成液条分离成液滴而实现雾化（图 5.3-33a）；另外，由于液态金属细丝在超音速流场中径向受力不平衡而发生上下急速抖动，在高速射流的剧烈冲击和剪切下碎化成细小液滴，正常喷涂状态的高速电弧喷涂以这种雾化模式为主。SEM 观察到尚未完全分离的哑铃状粒子（图 5.3-34）也证明了这一点。由图 5.3-35 可以看出电弧喷涂的 3Cr13 粒子的表面有树枝状结晶，主要因为雾化气流对粒子的冷却作用引起的。



(a) 胺力分析



(b) 雾化模型

图 5.3-33　高速电弧喷涂金属丝材熔融雾化模型



总之，高速电弧喷涂过程中，尚未脱离金属电极的不规则熔融液态金属细丝，在超音速流场中同时受到轴向高速气流的冲击和拖曳，径向气体动力学分力的剪切，以及电参数波动产生电磁力的扰动，加之液态金属表面张力的综合作用，液态金属细丝收缩成多节哑铃状，随着细丝的上下急速抖动而分离碎化呈颗粒状，随后被轴向气流加速冲击到工件表面形成致密涂层。

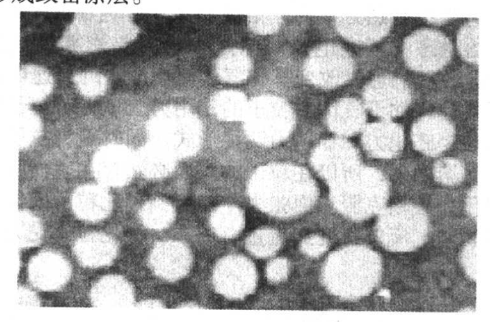


图 5.3-34　未完全分离的哑铃形粒子（SEM）

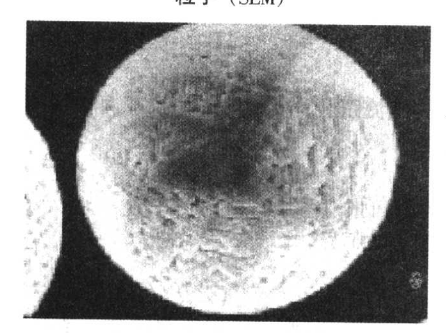


图 5.3-35　3Cr13 雾化粒子的形貌

（2）雾化粒子粒度分布

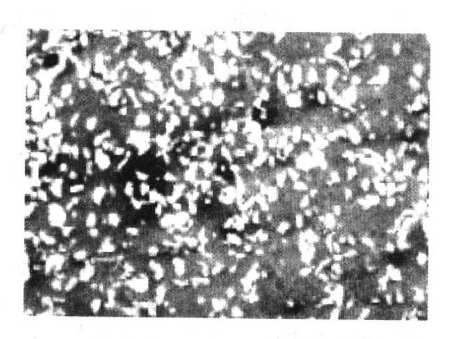
喷涂材料为 $\phi 2$ mm 工业纯铝和 3Cr13 丝材。采用高速电弧喷涂枪和 CMD-AS3000 电弧喷涂设备，在相同的喷涂工艺条件下对比研究高速电弧喷涂（HVAS）和传统电弧喷涂（AS）粒子速度和雾化特性。将从水中收集到的电弧喷涂粒子经分离、清洗和烘干后备用。粒子形貌观察和粒子分布统计分析在 S-440 扫描电镜（SEM）和 Q500 MC 图像分析仪上进行。

图 5.3-36 和图 5.3-37 分别为 Al 和 3Cr13 在两种工艺条件下的雾化粒子 SEM 形貌（50×）。可以看出不同工艺条件下 Al 粒子均呈不规则块状或条状。高速电弧喷涂 Al 粒子的平均粒度为 48.9 μm，普通电弧喷涂 Al 粒子的平均粒度为 137.1 μm，前者约为后者的 1/3。3Cr13 的粒子均呈较规则的球形，高速电弧喷涂的平均粒度为 20.4 μm，传统电弧喷涂的平均粒度为 157.2 μm，前者约为后者的 1/8。高速电弧喷涂的雾化粒子尺寸比传统电弧喷涂明显减少，粒子的高速度、小粒度改善了涂层质量。

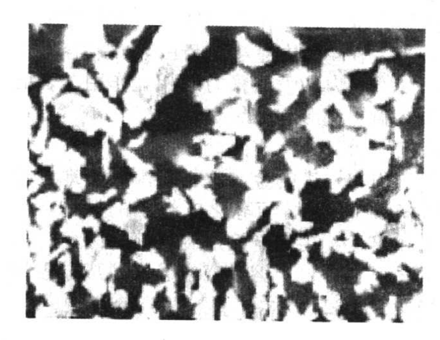
5.7　高速电弧喷涂涂层特征

（1）涂层结合强度

表 5.3-10 列出了电弧喷涂 Al 和 3Cr13 涂层的拉伸结合强度测量结果。可见，高速电弧喷涂铝涂层的拉伸结合强度比传统电弧喷涂提高 114%，高速电弧喷涂 3Cr13 涂层的拉伸结合强度比传统电弧喷涂提高 43%。和传统电弧喷涂相比，高速电弧喷涂涂层的拉伸结合强度的提高与其颗粒尺寸小，飞行速度高，撞击金属基体的能量大，颗粒变形程度高，与基体的粗糙表面紧密结合效果好有关。特别是在喷涂铝时，除粒子速度对涂层-基体结合强度的影响外，铝与空气中的氧发生放热反应，提高熔融颗粒的温度，从而与基体界面发生局部“微焊合”现象有关。影响涂层拉伸结合强度的因素很多，除喷涂工艺参数有较大影响外，粒子的飞行速度和基材表面喷砂预处理工艺对其有关键性的影响。

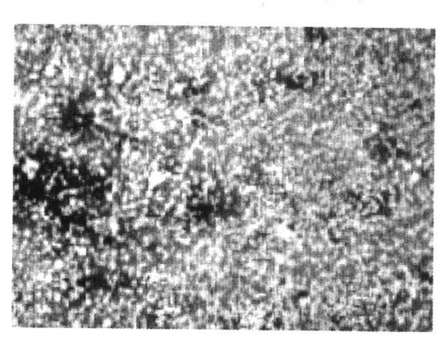


(a) 高速电弧喷涂

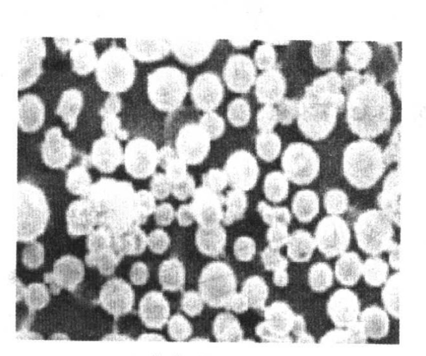


(b) 传统电弧喷涂

图 5.3-36　Al 粒子 SEM 形貌（50×）



(a) 高速电弧喷涂



(b) 传统电弧喷涂

图 5.3-37　3Cr13 粒子 SEM 形貌（50×）



表 5.3-10　涂层结合强度　MPa

喷涂方法	涂层材料	表面预处理	测量值	平均值
高速电弧喷涂	Al	喷棕刚玉砂	37.4　35.2　39.3　28.6	35
传统电弧喷涂	Al	喷棕刚玉砂	16.0　17.4　14.3　17.9	17
高速电弧喷涂	3Cr13	喷棕刚玉砂	43.4　42.8　41.2　43.8	43
传统电弧喷涂	3Cr13	喷棕刚玉砂	28.9　29.8　27.7　26.4	28

高速电弧喷涂的粒子平均飞行速度比传统电弧喷涂提高了 34% ~ 56%（100 ~ 250 mm 的喷涂距离内），粒子撞击基体表面的动能增加，瞬时与基体接触撞击到凝固，形成经剧烈冷作硬化的波浪形扁平粒子，无数的扁平粒子相互嵌合重叠形成高度致密的涂层，这大大增加了涂层与基体间以及层与层之间的结合强度。另外，熔融粒子的高速撞击也容易使其表面氧化膜破裂和飞溅，显著增加了金属颗粒无氧化表面与洁净基体表面的接触概率，这说明粒子飞行速度的提高对提高结合强度十分有益。

喷砂处理工艺和砂粒的种类、形状、粒度对结合强度也有较大影响。在电弧喷涂工艺一定的情况下，经用易碎、低密度的铜矿渣粗化处理表面的 3Cr13 涂层的结合强度比经棕刚玉粗化处理基体的喷涂层结合强度降低了 50% 以上。因此，喷涂工程中正确选择砂粒种类对获得高结合强度涂层具有重要影响。另外，喷砂时间不宜过长，一般为 1 ~ 2 min，时间过长会使基体表面过度冷作硬化，也会导致涂层结合强度的降低。喷砂角度 60° ~ 80°为宜，砂粒选择多角状、粒度 1.25 ~ 0.800 mm（16 ~ 24 目）、抗破碎能力强的棕刚玉为宜。

高速电弧喷涂层与基体的结合是以机械结合为主，伴随着微量的冶金、扩散结合。

(2) 涂层硬度

电弧喷涂铝涂层的显微硬度测量结果列于表 5.3-11 所示。可见，在相同的电弧喷涂工艺条件下，高速电弧喷涂铝涂层显微硬度高于传统电弧喷涂，约提高了 25%。由于铝涂层硬度取决于铝颗粒的冷作硬化程度和氧化物含量的多少，而且氧化物含量的增加对涂层硬度的贡献更大，高速电弧喷涂铝颗粒平均尺寸减小，约为传统电弧喷涂的 1/3，而其总表面积却比传统电弧喷涂提高两倍，加剧了颗粒氧化，铝涂层氧化物含量有所增加，因而硬度有所提高，在不影响铝涂层的耐腐蚀能力的同时，提高了铝涂层的抗机械摩擦能力。

表 5.3-11　铝涂层的显微硬度

喷涂方法	显微硬度 HV0.5										平均值
高速电弧喷涂	65	71	70	71	66	70	71	77	75	70	70
传统电弧喷涂	56	54	54	50	62	49	65	54	49	65	56

高速电弧喷涂 3Cr13 不锈钢涂层的显微硬度与喷涂距离和喷涂电流的关系曲线列于图 5.3-38 和图 5.3-39。在相同的喷涂距离和喷涂电流条件下，高速电弧喷涂 3Cr13 涂层的显微硬度均高于传统电弧喷涂涂层的硬度。随喷涂距离的增加，高速电弧喷涂涂层的硬度略有下降，喷涂距离大于 220 mm，涂层硬度略有回升。喷涂距离为 300 mm 时，高速电弧喷涂 3Cr13 涂层的硬度比普通电弧喷涂的提高 28%。随喷涂电流的增加，高速电弧喷涂涂层的显微硬度呈直线缓慢上升，而传统电弧喷涂层硬度急剧上升，表明传统电弧喷涂涂层颗粒的氧化倾向大于高速电弧喷涂。电弧喷涂 3Cr13 涂层的硬度主要取决于涂层颗粒中碳含量的高低、氧化物的多少以及涂层的致密程度。高速电弧喷涂颗粒由于飞行速度高，使涂层的致密度高，颗粒在空气中停留时间短，碳和合金元素的烧损较轻，因而涂层硬度较高。而传统电弧喷涂颗粒飞行速度相对较低，涂层组织相对疏松，相应颗粒在空气中的停留时间较长，碳和合金元素的烧损较重，涂层硬度下降。电弧喷涂的颗粒具有淬硬性，熔融的颗粒撞击基体表面凝固时，颗粒已经受到了“热处理”的作用，因而喷涂层的硬度要比原喷涂材料高。

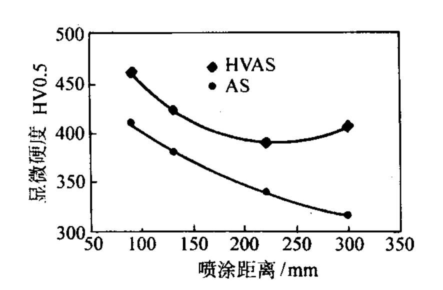


图 5.3-38　3Cr13 涂层硬度与喷涂距离的关系

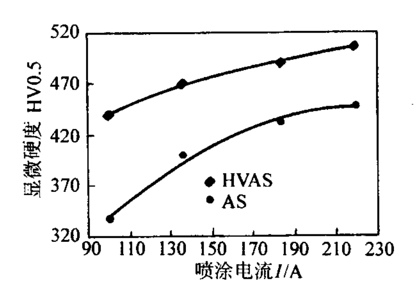


图 5.3-39　3Cr13 涂层硬度与喷涂电流的关系

(3) 涂层的耐磨性

表 5.3-12 ~ 表 5.3-14 示出了低碳马氏体（LM）、3Cr13、1Cr18Ni9Ti 三种材料电弧喷涂层的磨损量和相对耐磨性。可以看出，材料和喷涂工艺相同的条件下，高速电弧喷涂涂层的耐磨性比传统电弧喷涂涂层提高一倍以上。在润滑条件下，三种材料喷涂层的相对耐磨性顺序为：3Cr13 < 低碳马氏体 < 1Cr18Ni9Ti，1Cr18Ni9Ti 涂层的耐磨性约比 3Cr13 涂层高 3 ~ 3.67 倍，如图 5.3-40 所示。高速电弧喷涂层相对耐磨性的提高与涂层的组织结构的变化和硬度的提高有关。高速电弧喷涂层的组织致密，孔隙率低，喷涂颗粒细小，颗粒间内聚结合强度增加，涂层硬度升高，抗对偶件硬质合金滚轮表面微凸体的犁削磨损能力增强。因为 3Cr13 和低碳马氏体喷涂层组织相似，加工硬化能力相近，所以具有相近的相对耐磨性；1Cr18Ni9Ti 涂层具有较高的应变强化能力，摩擦副接触表面高的赫兹接触应力超过其屈服强度就会发生塑性变形，结果造成摩擦表面硬度升高，导致其相对耐磨性提高。同时，在润滑条件下，耐磨性还与涂层的孔隙率还有一定的关系，孔隙内的润滑液对涂层有减摩的作用。

(4) 涂层的孔隙率



表 5.3-12 低碳马氏体（LM）涂层磨损量和相对耐磨性

喷涂方法	磨损体积/$10^{-3}mm^3$	平均值	相对耐磨性
传统电弧喷涂	3.606 3.895 3.653 3.895	3.762	1
高速电弧喷涂	2.311 1.629 1.828 1.741	1.887	1.994

表 5.3-13 3Cr13 涂层磨损量和相对耐磨性

喷涂方法	磨损体积/$10^{-3}mm^3$	平均值	相对耐磨性
传统电弧喷涂	4.043 5.018 4.903 4.903	4.717	1
高速电弧喷涂	1.321 2.562 1.769 2.791	2.111	2.234

表 5.3-14 1Cr18Ni9Ti 涂层磨损量和相对耐磨性

喷涂方法	磨损体积/$10^{-3}mm^3$	平均值	相对耐磨性
传统电弧喷涂	0.710 0.844 0.880 1.629	1.026	1
高速电弧喷涂	0.809 0.303 0.297 0.336	0.463	2.217

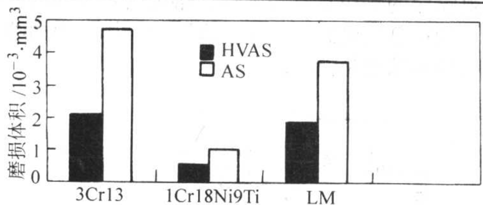


图 5.3-40 电弧喷涂层磨损体积

电弧喷涂层存在孔隙，孔隙率是涂层的重要性能指标。在润滑的条件下，对耐磨涂层而言，一定的孔隙率对减摩是有益的；但对耐腐蚀涂层，高的孔隙率是及其有害的，会使腐蚀贯穿发生到基体。

电弧喷涂 3Cr13 涂层的孔隙率测定结果列于表 5.3-15。高速电弧喷涂涂层的孔隙率为 1.11%，传统电弧喷涂涂层的孔隙率为 3.07%，前者仅为后者的三分之一。由涂层的显微组织可以发现，高速电弧喷涂层的孔隙基本上处在粒子扁平叠加的重叠处，孔隙的尺寸小，数量少。在传统电弧喷涂层孔隙的三种形式中主要是孤立孔，而没有发现表面孔和透气孔。孔隙率测定结果表明，高速电弧喷涂可以获得高度致密的喷涂层，这为其应用于制备高性能防护涂层，以部分取代 HVOF 和等离子喷涂奠定了基础。

表 5.3-15 孔隙率测量结果 %

喷涂方法	测量值	平均值
高速电弧喷涂	1.60 1.40 1.46 1.90 1.44 1.61 0.58 0.31 0.32 0.45	1.11
传统电弧喷涂	2.74 4.10 4.31 3.74 3.27 2.75 2.46 2.32 2.09 2.92	3.07

（5）涂层的形貌

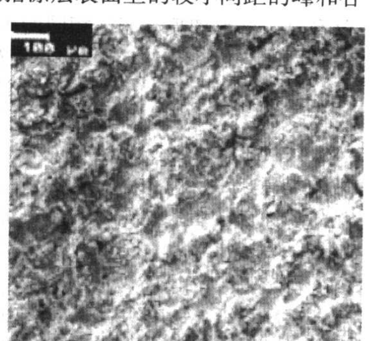
涂层的表面粗糙度是指涂层表面上的较小间距的峰和谷组成的微观几何形状特性。表面粗糙度对涂层的许多性能有显著影响，例如对于实现配合的可靠与稳定、减少摩擦和磨损、提高接触刚度和疲劳强度、降低振动等有重要作用。工业上一般用中线值轮廓算术偏差 R_a 来评定表面粗糙度。

表 5.3-16 为高速电弧喷涂和传统电弧喷涂 Al 和 3Cr13 涂层表面的 R_a 值，前者比后者的 R_a 值降低了 6～7 μm 左右，高速电弧喷涂层的表面更加平整，这主要由于高速电弧喷涂的雾化效果好，喷涂粒子速度高的缘故。

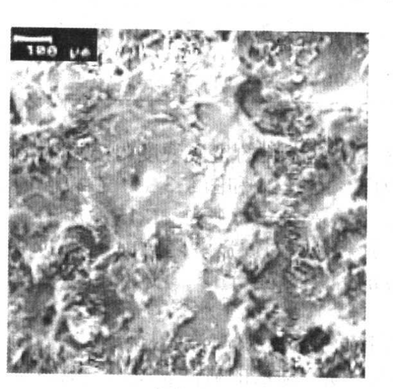
表 5.3-16 涂层表面粗糙度评定参数 R_a μm

喷涂方法	Al	3Cr13
高速电弧喷涂	17.2	9.3
传统电弧喷涂	23.1	16.7

图 5.3-41 为高速电弧喷涂和传统电弧喷涂铝涂层的表面形貌 SEM 照片可以看出，与传统电弧喷涂相比，高速电弧喷涂涂层的表面相对平整、均匀、致密，观察不到未变形粗大颗粒的存在，扁平颗粒直径在 100 μm 左右，而传统电弧喷涂涂层的表面粗糙度大，扁平颗粒的直径在 100～500 μm之间，而且存在较多的孔洞。上述表面形貌特征与两种电弧喷涂过程，熔融粒子的飞行速度差异较大有关。粒子的动能与速度的平方成正比，高速电弧喷涂熔融粒子速度比传统电弧喷涂提高 40%以上，因此粒子冲击工件基体表面的动能显著提高，有利于颗粒之间结合强度的提高和表面粗糙度的降低。喷涂过程中，熔融的粒子与基体碰撞后都会发生不同程度的飞溅，严重的飞溅会降低涂层的质量。飞溅与粒子和基体表面冲击产生的冲击波有关。要产生优质的涂层，希望获得尽可能大的脉冲压力，脉冲压力值与冲击速度和喷涂材料的物理特性有关，其中速度是关键因素。因此，对电弧喷涂而言，根据材料物理特性的不同控制一定的粒子速度是减少飞溅、改善涂层质量的有效因素，而并不是速度越高越好，这方面的理论尚需进一步探讨。



(a) 高速电弧喷涂

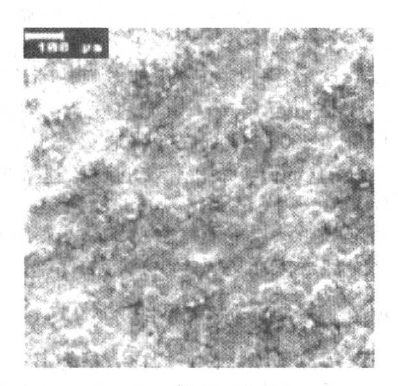


(b) 传统电弧喷涂

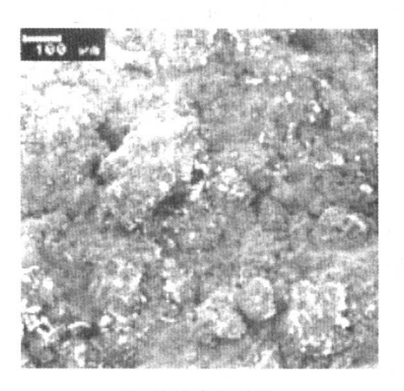
图 5.3-41 铝涂层的表面形貌（SEM）



图 5.3-42 为高速电弧喷涂和传统电弧喷涂 3Cr13 涂层的表面形貌 SEM 照片。与电弧喷涂铝涂层的表面形貌不同的是，电弧喷涂 3Cr13 涂层表面粗糙度较小。高速电弧喷涂涂层的表面粗糙度明显比传统电弧喷涂的小。500 倍 SEM 形貌表明，高速电弧喷涂涂层表面氧化较小，而传统电弧喷涂涂层的表面氧化较严重，变形颗粒周围存在较大的破碎氧化物颗粒和连续的氧化物膜，这与普通电弧喷涂过程中雾化颗粒较大，气流速度的加速能力小，粒子飞行速度较低有关。



(a) 高速电弧喷涂



(b) 传统电弧喷涂

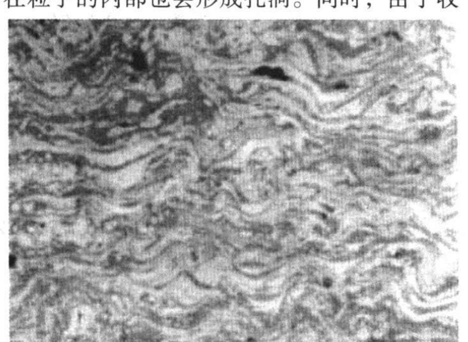
图 5.3-42　3Cr13 涂层的表面形貌（SEM）

从上述两种电弧喷涂 Al 和 3Cr13 不锈钢涂层的表面形貌观察发现，虽然高速电弧喷涂的颗粒直径较小，比表面积较大，但由于颗粒飞行速度大幅度提高，飞行时间缩短，颗粒表面氧化程度并不比传统电弧喷涂的大，而且表面粗糙度较小，均匀致密，可以获得较高的涂层表面质量。

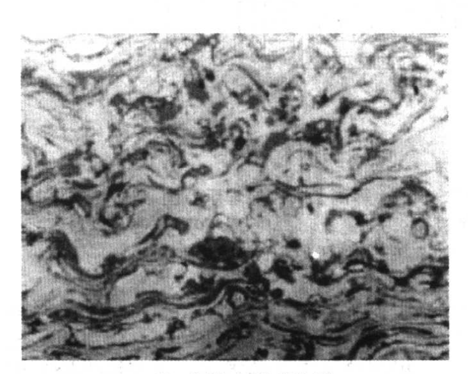
（6）截面组织结构

电弧喷涂层的形成过程决定了涂层的结构，高速电弧喷涂是由无数变形粒子互相交错呈波浪式堆叠在一起的层状组织结构。高温高速的粒子连续撞击到基体或已形成的涂层表面，变形并扁平化薄片，凝固形成涂层。粒子在飞行和沉积的过程中与雾化空气进行化学反应，生成氧化物，使涂层中形成氧化物夹杂。粒子的连续堆叠，使扁平化后的粒子之间不可避免地存在一部分孔洞，加之液相熔融粒子在凝固的过程中发生收缩，在粒子的内部也会形成孔洞。同时，由于收缩作用，粒子会产生微观的收缩应力，应力的积累造成涂层整体的残余应力，当残余应力较大时，涂层内可能会出现微观裂纹。残余应力与喷涂材料、基体材料、喷涂工艺和涂层厚度有关，涂层通过变形、蠕变、微裂纹的方式来释放残余应力。高速电弧喷涂层是由变形粒子、孔隙和氧化物组成的，内含较少残余应力，制备的涂层厚度可达 2～3 mm，且涂层均匀致密，无微裂纹。

从图 5.3-43 为高速电弧喷涂和传统电弧喷涂 3Cr13 不锈钢涂层的光学显微镜照片可以看出高速电弧喷涂涂层组织比传统电弧喷涂颗粒细小，颗粒变形程度大，扁平颗粒呈波浪状，涂层孔隙数目减少，孔洞直径减小。SEM 观察分析结果表明，高速电弧喷涂涂层组织致密，孔隙率低，涂层内部颗粒之间相互嵌合，改善了颗粒间的结合情况。



(a) 高速电弧喷涂层



(b) 传统电弧喷涂层

图 5.3-43　电弧喷涂 3Cr13 涂层的 SEM 照片（500×）

5.8　高速电弧喷涂技术应用实例

高速电弧喷涂技术在腐蚀防护以及设备零件的维修、抢修等领域都得到了广泛的应用，下面是高速电弧喷涂技术的一些应用事例。

1）提高常温防腐性能方面的应用　采用电弧喷涂技术及高速电弧喷涂技术多次对海军某猎潜艇、“远望”号航天测量船等舰船甲板进行防腐治理。经过多年的应用，证明防腐效果显著，预计使用寿命可达 15 年以上。

2）提高防滑性能方面的应用　应用高速电弧喷涂技术制备防滑涂层技术，研制了防滑专用丝材 FH-16，用于舰船甲板等需要较高摩擦因数的场合。目前，已应用该技术对海军某猎潜艇主甲板进行了防滑治理，取得了良好的效果。

3）提高耐磨性能方面的应用　某化工厂一台蒸汽锅炉的引风机在工作过程中，由于空气中含有灰尘等物质，造成高速运转的叶片在进口处严重磨损。引风机叶轮的平均寿命只有一年左右。采用高速电弧喷涂技术对一台新引风机叶轮的叶片进行了耐磨处理，喷涂层为“低碳马氏体 + 3Cr13”复合涂层体系，涂层厚度为 0.5 mm，表面未经任何机加工处理，预计寿命可成倍增加。

某碱厂设备上的一种往复式柱塞，其直径为 310 mm，长为 2.8 m。在使用过程中柱塞表面大面积磨损，造成直径减小，液压油严重泄漏。采用高速电弧喷涂技术对其进行强化修复，涂层体系为“低碳马氏体 + 奥氏体不锈钢”复合涂

层体系。喷涂后的柱塞经机加工处理，无剥落、掉块现象，达到了规定的尺寸、形状和表面精度。

另外还可以采用高速电弧喷涂技术修复磨损的大轴、轧辊、造纸烘缸表面划伤和轴瓦的磨损等。

4）提高高温防腐性能方面的应用　电站锅炉管道，包括水冷壁管、过热器管、再热器管道、省煤器管道（简称锅炉四管）等处在高温、飞灰冲刷环境，煤燃烧产物形成 Na_2SO_4、K_2SO_4 等沉积于管壁表面，所以锅炉管道同时遭受氧化、冲蚀磨损和熔盐热腐蚀，由此造成巨大的损失。采用高速电弧喷涂技术，喷涂新型高铬镍基合金 SL30 进行高温腐蚀治理，制备防热腐蚀涂层 + 高温封孔涂层形成复合涂层体系，涂层平均厚度为 0.2 ~ 0.3 mm，防腐寿命可达 5 年以上。以外在钢铁厂锅炉烟道和转炉罩裙等部位也有应用。

6　等离子喷涂

6.1　等离子喷涂原理

等离子喷涂是采用刚性非转移型等离子弧为热源，以喷涂粉末材料为主的热喷涂方法。近年来，等离子喷涂技术有了飞速地发展，在已十分成熟的常规等离子喷涂基础上，又发展出低压等离子喷涂，计算机自动控制的等离子喷涂，高能、高速等离子喷涂，超音速等离子喷涂，三电极轴向送粉等离子喷涂和水稳等离子喷涂等。这些新设备、新工艺、新技术在航空、航天，原子能，能源、交通、先进制造业和国防工业上的应用日益广泛，显示出越来越多的优越性和重要性。图 5.3-44 是等离子喷涂原理示意图。

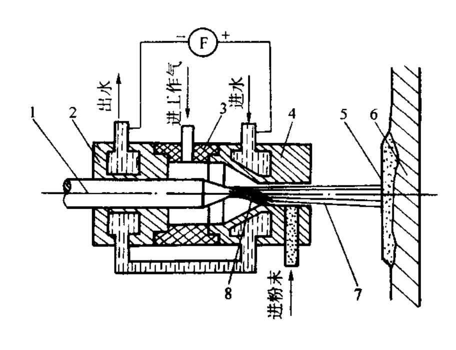


图 5.3-44　等离子喷涂原理示意图

1—阴极；2—阴极座；3—绝缘套；4—阳极喷嘴；5—喷涂层；6—工件；7—等离子射流；8—等离子弧

图的左侧是等离子体发生器又叫等离子喷枪，产生等离子射流。喷枪的电极（阴极）和喷嘴（阳极），分别接整流电源的负极和正极，根据喷涂工艺的需要，向喷枪供给工作气体氮气（N_2）或氩气（Ar），也可以再通入 5% ~ 10%的氢气。这些混合气体进入弧柱区后，将发生电离，成为等离子体。由于阴极与前枪体有一段距离，故在电源的空载电压加到喷枪上以后，并不能立即产生电弧，还需在前枪体与后枪体之间并联一个高频电源。高频电源接通使阴极端部与喷嘴之间产生火花放电，于是电弧便被引燃。电弧引燃后，切断高频电路。引燃后的电弧在喷嘴孔道中受到三种压缩效应，被加热到很高的温度，体积剧烈膨胀，从喷嘴喷出时射流速度很高，冲力很大。此时往前枪体的送粉管中输送粉状材料，粉末在等离子焰流中被很快加热到熔融状态，并高速喷打在工件基体的表面上。当熔滴高速撞击基体表面时，发生强烈塑性变形，在表面铺展开来，迅速冷却，并黏附在基材表面。无数颗扁平颗粒堆垛起来，互相衔接，在工件表面就形成了一定厚度的等离子喷涂层。

等离子弧喷涂与其他热喷涂技术相比，主要有以下特点。

1）基体受热温度低（< 200℃），零件无变形，不改变基体金属的热处理性质。因此可以喷涂一些高强度钢或一些薄壁的、细长的零部件。

2）等离子焰流的温度高，可喷涂材料非常广泛，既可喷涂金属或合金涂层，也可喷涂陶瓷和一些高熔点的难熔金属。这是各种燃烧火焰或电弧热喷涂所难以达到的。

3）由于等离子射流速度高，射流中粒子的飞行速度一般可达 200 ~ 300 m/s（普通火焰喷涂粒子飞行速度一般在 45 ~ 120 m/s）。最新开发的超音速等离子喷涂粒子速度可达 600 m/s 以上，因此形成的涂层更致密，结合强度更高，显著提高了涂层的质量，特别是在喷涂高熔点的陶瓷粉末或难熔金属等方面更显示出独特的优越性。

6.2　等离子喷涂系统的构成

等离子喷涂设备的核心是等离子喷枪，但与喷枪配套的整个系统包括电源柜、控制柜、送粉器、高频引弧装置、循环冷却水装置和等离子气源等，其组成如图 5.3-45 所示。此外，需要的辅助设备包括喷涂室，通风除尘装置，喷枪及工件运转的机械装置，喷砂房等。等离子喷涂工作时会产生强光、噪声、粉尘和金属蒸气等，喷涂设备应置于隔声、通风良好的喷涂室内。

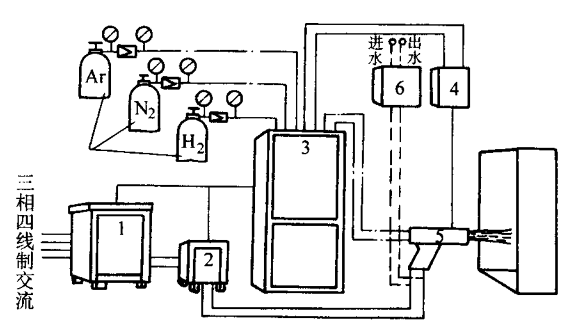


图 5.3-45　等离子喷涂系统的构成

1—电源柜；2—高频发生器；3—控制柜；4—送粉器；5—等离子喷枪；6—热交换器

（1）等离子喷涂电源

电源是向喷枪供给电能的装置。由于交流电电弧不稳定，等离子喷涂用的电源具为直流电源，其外特性、动态特性、输出功率及其他电参数都应满足喷枪产生稳定的等离子弧的要求。

一般要求电源具有陡降的外特性，能输出大电流，因此与喷枪在电路上连接时，不通过接触器而直接接通，并能在起弧或电极短路时具有保护作用。常见的等离子喷涂电源额定功率有 40、80、210 kW 等几种主要规格。

此外，电源必须具有大范围的、良好的调节性能，以适应喷涂不同材料的各种工艺规范的需要。还必须提供一定的空载电压，满足高频起弧要求，并有利于提高工作电流的稳定性。

早期的等离子喷涂电源多采用硅整流和磁饱和电抗器系统，随着电源技术的发展，目前已大多采用反应快、效率高的晶闸管技术。最新的技术发展是已开发出体积更小、重量更轻、效率更高的逆变式等离子喷涂电源。

（2）控制柜

等离子喷涂控制柜主要实现整个喷涂系统的电气控制和气路控制，以及实时监测、过程控制和安全保护等功能。

控制柜应能够方便地调节和控制喷涂过程中的动作程序和



工艺参数，并在面板上动态显示工作电流与工作电压，各种等离子工作气体，包括送粉气、冷却气以及清洁气的压力和流量，冷却水的压力和流量。控制柜中的各种保护电路和装置应能够实时显示系统喷涂过程的工作状态，出现故障或异常情况能迅速报警，并智能显示故障点和故障原因，保证全套设备正常安全地工作。对于一般的等离子喷涂工艺过程如图5.3-46所示。

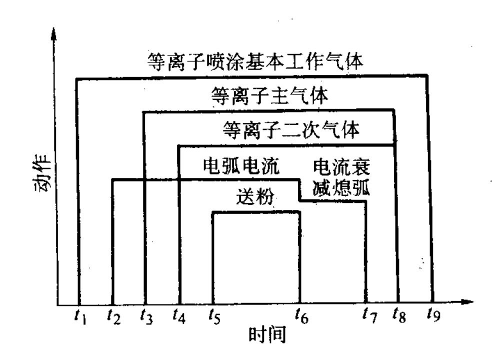


图5.3-46　一般等离子喷涂的工艺过程

(3) 高频发生器

高频发生器主要起引燃等离子弧的作用。在等离子喷枪结构中，阴极与喷嘴之间有一定的间隙，电源的空载电压不可能使两极间产生非转移型电弧，必须造成两极间瞬间短路才能引弧。高频发生器是在起弧时将220 V的交流电压通过升压变压器提升至3 000 V左右，击穿电极间的气体介质，产生火花，引燃电弧。

(4) 送粉器

等离子喷涂涂层的质量和均匀性和送粉器有着密切的关系。送粉器的功用是贮存喷涂粉末，并能根据工艺要求向等离子喷枪均匀、定量地输送粉末，同时能精确显示送粉流量的装置。基本要求是：供粉连续、均匀，启闭灵敏、送粉量控制准确，装置密封性好、安全可靠，能在较宽的范围内连续、准确地调节送粉量。

送粉器形式较多，结构也较复杂。目前常用的送粉器按送粉原理可划分为小孔转盘吹气式送粉器，刮板式送粉器，螺杆挤压式送粉器和压力浮态式送粉器。主要技术指标是送粉精度高、送粉量调节灵敏、方便，对不同性质和粒度的粉末适应范围广。

(5) 冷却水及供气系统

喷枪冷却水的流量、温度和冷却效果对等离子弧的热压缩效应有很大影响，同时也将直接影响喷枪工作的稳定性和喷嘴的使用寿命。此外，等离子主气的进气压力及流量对喷枪性能和寿命亦有重大影响。冷却系统的设计应保证冷却水直接准确地喷射到喷嘴和阴极承受最大热负荷的区域，达到充分冷却。等离子喷枪一般采用水冷电缆，热交换器的水泵将冷却水泵出，通过水冷电缆流入前枪体，流经喷嘴和阴极后的热水再经水冷电缆流回热交换器的水箱，通过外部循环的冷却介质（目前大多采用氟里昂或其他制冷剂，也可采用外循环冷却水）对其进行冷却，再循环使用。

等离子喷涂的供气系统一般包括各种气瓶、减压阀、无油空压机、储气罐、流量计、压力表，以及各种管路和接头等。供气系统主要连接到控制柜，再由控制柜分配到喷枪、送粉器和冷却气路及清洁气路等。

6.3　工作参数对等离子射流特性的影响

为了使等离子射流能够更好地在等离子喷涂工艺中发挥作用，需要了解工作参数对等离子射流的特性，包括热特性、射流速度、电特性和稳定性的影响。

(1) 等离子弧的热功率和常用工作气体

一般认为，热源的温度越高，加热能力就越大，这种认识并不全面。虽然温度是热源的一个重要参数，但反映热源加热能力的大小主要是它的热功率，即单位时间内它能传递多少热能。

电弧的热功率就是单位时间内电能转变成热能的量，也就是耗电率。若把电弧看做电阻，则电弧的热功率为：

$$Q = 0.24IU \qquad (5.3\text{-}17)$$

式中，0.24为电能转变为热能的系数；I为电弧电流；U为电弧电压。

等离子弧相对于普通焊接电弧，在电流相同时具有较高的电压，因而具有较大的热功率。等离子弧的热功率受许多因素的影响，除改变弧电流外，喷嘴直径、长度以及喷嘴几何形状，电极与喷嘴及工件间相对位置等都是可调节的工艺参数，其中气体成分对等离子弧热功率的影响是十分显著的。在等离子弧做为热源时，等离子气体起到了热量传导的主要作用。等离子气体被送到电弧的弧柱中分解、电离，并被加热到很高的温度，这几个过程都要吸收热量，当这样的气体射流即等离子体接触到温度较低的工件时，它则放出在上述过程中吸收的热量，这个热量就传递给了工件。显而易见，气体在加热、分解、电离以及温度升高时吸收的热量越多，它传递热量的能力也就越大。

常用的等离子体也称为工作气体，主要有氢（H_2），氮（N_2），氩（Ar），氦（He），以及空气（O_2）和水蒸气（H_2O），双原子或多原子气体在加热过程中首先要吸热分解为单原子，然后再进行电离。而单原子气体则没有热分解过程，直接被加热电离。因此相对而言双原子气体在加热、分解、电离过程中吸收的总的热量（也称为气体的热焓值）是很高的。图5.3-47是几种气体热焓随温度变化的情况。

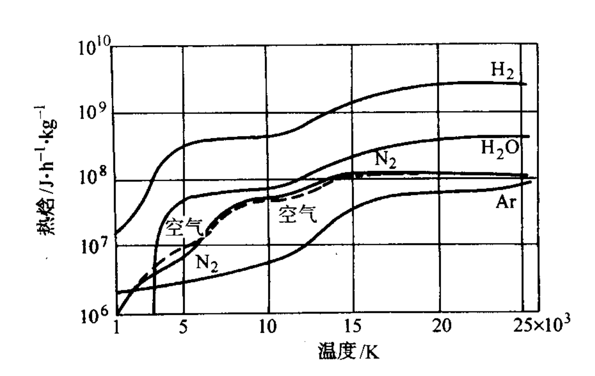


图5.3-47　几种气体热焓随温度变化

但是单原子气体氦He却有很高的热焓值，主要是其电离电位很高，电离过程中要吸收很多热量，因此其热传输性能要优于某些双原子气体。图5.3-48和图5.3-49分别是几种等离子气体的热导率和弧柱电场强度。

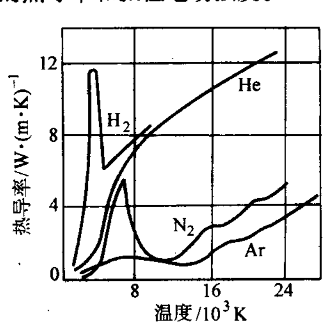


图5.3-48　几种等离子气体的热导率



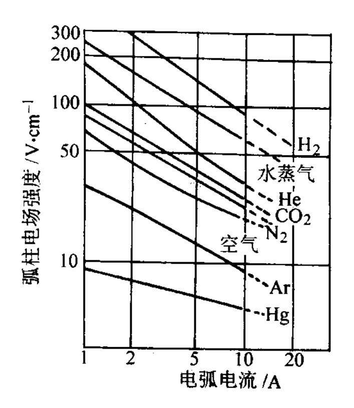


图 5.3-49　几种等离子气体弧柱电场强度

实际工作中选择等离子工作气体还要考虑多方面的因素，除气体的物理性能外，还要考虑化学性能以及其他与工艺过程有关的因素，还应考虑安全、环保和工业成本等因素。

如氢是典型的双原子气体，也是热焓及热导率最高的气体，具有最大的热传递的能力。工作气体中混入氢，会明显地提高等离子弧的热功率，因此在等离子喷涂难熔材料和陶瓷材料时氢是不可缺少的气体。对绝大多数金属材料来说，由于氢是一种还原性的气体，加入氢可有效地防止材料的氧化。另一方面高温下氢可溶于很多金属中，侵入钢基体的氢会引起钢基体的氢脆现象。此外，氢气的制取、保存都比较困难，成本较高，安全性要求高等，限制了氢在一些场合的使用。

氮的热焓值也比较高，化学性能不十分活泼，成本很低。因而是常用的等离子工作气体。氮溶解于钢中形成氮化物，会使基材塑性降低。

氩是单原子气体，热焓值较低，弧电压较低，但由于它没有分解过程，电离升温很快，使用时它的引弧性能比双原子气体好。氩是典型的惰性气体，对喷涂材料有良好的保护作用，在喷涂化学活性较强的金属时是十分有利的。氩气是最常用的等离子气体之一。

氦也是惰性气体，但热焓和导热率相当高，就其物理和化学性能来说，是一种十分理想的等离子气体。但氦在空气中的含量极低，从空气中提取成本非常高，因而很少使用。

水蒸气和空气的热量传递的能力也相当高（参见图 5.3-47～图 5.3-49），且来源广泛、方便，成本很低。因而人们已在考虑使用水蒸气和空气作为等离子喷涂的气体源，并取得一定的成果。例如目前已有商品化的大功率水稳等离子喷涂设备问世，但结构十分复杂，喷涂时等离子射流稳定性欠佳。此外水蒸气和空气等离子射流的氧化性很强，除了喷涂一些不怕氧化的陶瓷材料外，在其他方面很少应用。

（2）工作参数对热特性的影响

等离子射流的热特性包括等离子弧的温度、热功率以及热效率。图 5.3-50 是应用 Spraywatch-2i 型测试系统测得的粒子信息的 CCD 图像，可直观显示粒子尺寸及其在射流中的分布，粒子的温度和速度分布。

等离子弧的温度主要是指弧柱温度，它与电弧的功率、等离子气体和电极材料及其他工作条件有关，因此等离子射流的热功率可以通过很多规范参数控制调整。例如除改变电流外，喷嘴的直径、长度和几何形状，等离子气体成分、性质和气体流量，喷嘴与电极以及喷嘴与工件间相对位置等都可在很大程度上改变电弧空间分布和等离子射流温度。例如氢和氮是典型的双原子气体，具有很高的热焓值和大的热传递的能力，会明显地提高等离子弧的热功率。而氩是单原子气体，热焓值较低，弧电压较低，但由于它没有分解过程，电离升温很快，使用它作为引弧气体就比双原子气体好。

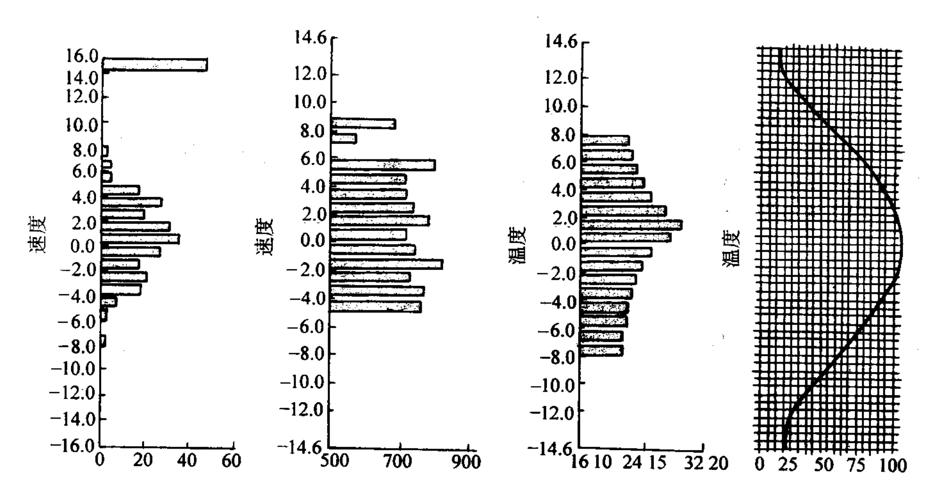


图 5.3-50　等离子射流参数实时监控的 CCD 图像

又如，枪体中的冷却水要带走一些热量，高温的弧柱和射流要向周围辐射一些热量，弧柱的阳极斑点落在水冷却的喷嘴内壁上，产生的热量被大量带走等等。因此，等离子射流的热效率不只和一系列的规范参数及工作条件有关，而且和等离子气体流量及相应等离子弧长度，以及喷枪的冷却结构和冷却水的流量和压力有关。

（3）工作参数对等离子弧焰流速度的影响

等离子工作气体在喷嘴孔道中被压缩并被加热到很高的温度，在出喷嘴前体积剧烈膨胀，以极高的速度从等离子枪的喷嘴喷出，形成等离子射流。在喷嘴附近，射流速度可以达到几倍的音速。使用直径较小的喷嘴，较大的气体流量，就能提高射流的速度，得到冲力和刚性很大的射流。反之，可得到冲力较小的“柔性弧”。

（4）工作参数对等离子电弧特性的影响

当等离子弧处于相对稳定的工作状态时，其电压与电流之间的关系称为等离子弧的静特性。但在等离子转移弧喷枪中，由于喷嘴孔道限制了弧柱尺寸的增大，较大的弧电流产生的磁收缩效应也使弧柱直径的增加受到限制，造成了其伏安特性与自由电弧的不同，往往出现电压较高的，平的或上升的等离子弧伏安特性。等离子弧的具体的伏安特性形状与工作气体的种类，喷嘴形状和尺寸，电极间距离，工作电压和电流有关。



(5) 工作参数对等离子射流稳定性的影响

等离子喷枪中，产生等离子弧的工作气体送入喷嘴孔道时，可以是漩涡气流，也可以是沿电极轴向流动的无旋转的气流。当气流形成强烈的旋涡时，旋涡气流的流体力学效果，使在喷嘴中心轴线附近形成了低压区。要造成强烈的旋涡气流，通常与电极室结构和尺寸、设置切向导气槽等因素有关。

在等离子弧中，由于工作气体起了气流的稳定作用，等离子弧具有较强的方向性，外界磁场及气流对它的方向性影响比普通电弧小一些。

还有很多因素对等离子射流的稳定性有影响，例如喷嘴几何形状、冷却情况、气体成分、喷嘴材料甚至电源特性等。

6.4 等离子喷涂应用实例

1) 等离子喷涂耐磨涂层　在重载履带车辆零件修复中，对密封环配合面采用 $Fe0^4$ 粉末；轴承配合面采用 $Fe0^3$ 粉末；衬套配合面选用 $Fe0^4$ 和 Ni-Al 粉末。采用等离子喷涂方法修复，经过 12 000 km 的实车考核，效果很好。重载履带车辆的变速箱和齿轮传动箱（铝合金部件）使用后经常发生结合平面漏油以及各轴承配合面磨损等情况。采用其他方法修复困难，而采用等离子喷涂 Ni-Al 粉末，简单可靠，试车考核效果很好。

2) 等离子喷涂耐腐蚀涂层　6×10^5 kW 汽轮发电机大轴过水表面喷涂耐腐蚀涂层。发电机大轴过水表面受到 80℃ 热水及 7 m/s 速度的冲刷腐蚀，需要喷涂防水冲蚀的涂层，确保两年的长时间运行过程中轴不锈蚀、涂层不脱落，同时能保证水冷却系统的水质洁净，不引起冷却效果下降或堵塞等故障。哈尔滨电机厂、哈尔滨机电研究所对 48 种防水冲蚀材料进行模拟工况选材试验。试验结果表明采用等离子喷涂 Ni-Al 涂层，性能完全满足要求，防水冲蚀效果理想。

3) 等离子喷涂耐高温涂层　高炉渣口喷涂耐热涂层。渣口是高炉放渣的重要装置，在高炉冶炼过程中渣量大，放渣频繁。渣口由铜质水冷套组成。放渣时，渣口受到高温碱性炉渣，渣中夹带的铁液及高炉煤气的高温侵蚀、腐蚀和冲刷，很容易破损。因此，高炉渣口的寿命是高炉冶炼中的重要问题。采用等离子喷涂技术，在渣口易破损的前端轴向 30 mm 范围内喷涂耐热复合涂层（金属 + 金属陶瓷 + 陶瓷），经在冶炼生产中使用考核，其寿命比未喷涂的渣口提高 3 倍以上，经济效果十分显著。

4) 在航空工业生产和修理中的使用　湘江机械厂对专用发动机Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ级涡轮叶片采用等离子喷涂 50% Ni-Cr-B-Si，50% TiC，厚度为 0.1 mm 的涂层，经生产 20 台发动机约 6 万片叶片装机飞行，使用效果良好，该厂已经在设计上规定正式使用该涂层。在压力燃烧室内壁用 Ni-Al 打底，表面喷涂 Al_2O_3，隔热效果很好。飞机机尾罩采用等离子喷涂 Al_2O_3 涂层，防止了机尾罩由于高温气流冲刷造成的龟裂现象。

7 高能等离子喷涂

随着高科技的发展，现代工业要求涂层更为致密、强度（内聚强度和结合强度）更高、可靠性更好。于是高能高速喷涂已成为国内外热喷涂技术的发展方向，相继出现了气体爆燃喷涂（D-gun）、超音速火焰喷涂（HVOF）、高速电弧喷涂（Arc-jet）及高能等离子喷涂（HEPS）和超音速等离子喷涂（HEPjet）等技术。这些技术大幅度地提高了喷涂粒子的速度，降低了涂层孔隙率，提高了结合强度。

7.1 超音速等离子喷涂

超音速等离子喷涂是在高能等离子喷涂（80 kW 级）的基础上，利用非转移型等离子弧与高速气流混合时出现的“扩展弧”，得到稳定聚集的超音速等离子射流进行喷涂的方法。美国从 20 世纪 80 年代中期率先投入研究，直至 90 年代中期才由美国 TAFA 公司向市场推出了能够满足工业化生产需要的 270 kW 级大功率、大气体流量（21 m^3/h）的“PLAZJ et”超音速等离子喷涂系统，其核心技术集中在超音速等离子喷枪的设计上。图 5.3-51 显示了该喷枪的原理示意图。

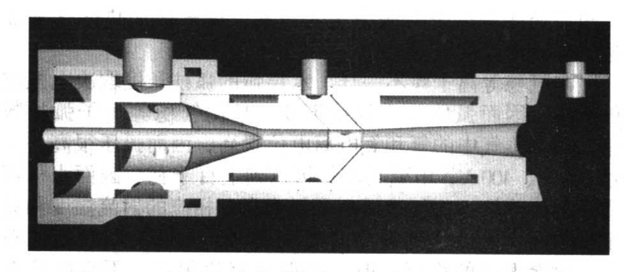


图 5.3-51　双阳极、外送粉超音速等离子喷枪的原理图

该喷枪依靠增大等离子气体流量提高射流速度，采用双阳极来拉长电弧，使弧电压可高达 200 ~ 400 V，电流 400 ~ 500 A，焰流速度超过 3 000 m/s。为了保证高速射流具有足够高的热焓值使喷涂粒子充分熔化。采用了提高电弧功率的措施。该喷枪的最大功率（270 kW）比普通高能等离子（80 kW）提高了 3 ~ 4 倍。由于大幅度提高了喷射粒子的速度（可达 400 ~ 600m/s）和动能，涂层质量明显优于常规速度（200 ~ 300 m/s）的等离子喷涂层。但是由于能量消耗大，且为了保证连续工作，采用了外送粉方式，造成粉末利用率降低，喷涂成本很高，限制了其推广应用。

最近国内也研制成功了高效能超音速等离子喷涂系统。相对于美国“PLAZJ et”超音速等离子喷枪，国内喷枪的研制采用了适合我国国情的“较低功率（80 kW）、小气体流量（6 m^3/h）设计方案。图 5.3-52 是该喷枪的原理示意图。

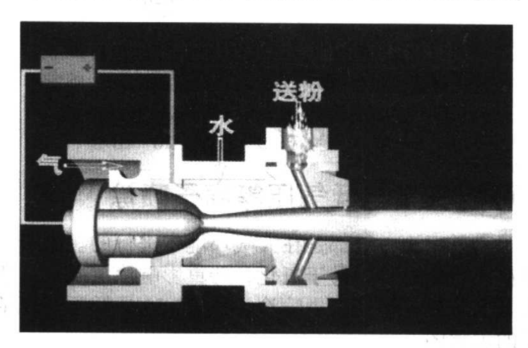


图 5.3-52　单阳极、内送粉超音速等离子喷枪的原理图

图中可看出改喷枪采用了拉伐尔喷嘴型面的单阳极结构，压缩孔道长度缩短，但对电弧初始段的机械压缩增强，迫使阳极斑点前移来拉长电弧（弧压可达 200 ~ 400 V），由于提前对电弧区段的加速，提高了喷枪热效率，获得了高焓值超音速射流，并应用了内送粉结构，有效降低了能耗。此外，该系统还在国际热喷涂界率先采用先进的 IGBT 逆变技术研制了 80 kW 级喷涂电源，采用先进的 PLC 过程控制和氟利昂制冷的热交换器等，标志着我国等离子喷涂技术已达到国际先进水平。

7.2 高能水稳等离子喷涂

水稳等离子喷枪是用水作等离子弧气体，根据液流旋涡的构思进行设计。图 5.3-53 是其原理图。

一定压力的水进入喷枪后，沿导流环的液面产生漩涡。由于离心力使水流漩涡依附在壁面上，在电弧腔里形成空心。碳棒与漩涡腔密封，并接电源负极，旋转阳极接电源正极，借助金属丝短路产生电弧。液流漩涡使弧柱与电弧腔的金属壁"绝缘"，同时冷却和强烈压缩电弧。在电弧的加热下，旋涡表面的部分水被蒸发，蒸汽向喷嘴方向流动，在流动过程中被电离，形成 H^+ 和 O^{2-} 的等离子体。产生的等离子弧离开喷嘴后体积迅速膨胀，产生高速等离子射流。在喷嘴出口处往等离子射流中送入粉末，粉末被加热熔化和加速，形成喷涂粒子束。

与气稳等离子弧不一样，水稳弧的弧柱长度取决电弧腔的长度，因而弧压几乎保持不变，且比气稳等离子弧长数倍。而水蒸气中的氢和氧电离电位很高，因而弧压很高，可达300 V、400 V，电弧功率也可达到上百千瓦。因而水稳等离子射流热焓远比气稳等离子射流高，相应的射流温度和速度都很高，可以达到很高的喷涂速率，并可使用较粗的粉末，喷涂很厚的涂层。但由于射流氧化很强，不宜喷涂金属，主要用于喷涂陶瓷涂层。另一方面，水稳等离子设备结构复杂，稳定性也较差。

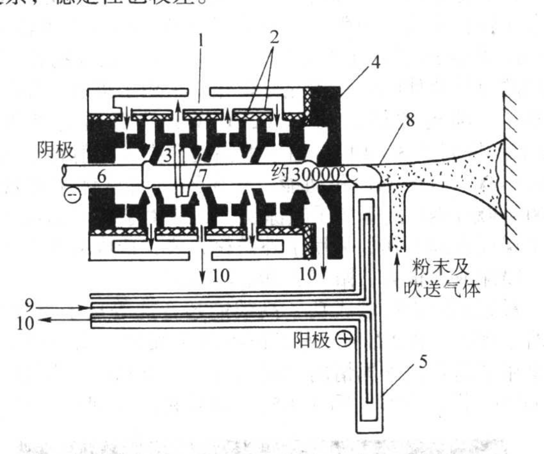


图 5.3-53 水稳等离子喷涂原理图
1—电弧腔；2—导流环；3—水流漩涡；4—喷嘴；5—旋转阳极；6—碳棒（阴极）；7—电弧；8—等离子射流；9—进水；10—出水

8 可控气氛与低气压等离子喷涂

等离子喷涂一般都是在大气环境中进行的。由于一些喷涂材料在喷涂过程中易于氧化，严重影响涂层质量，所以必须在低气压或保护气氛中喷涂。图 5.3-54 是低压等离子喷涂系统的示意图。

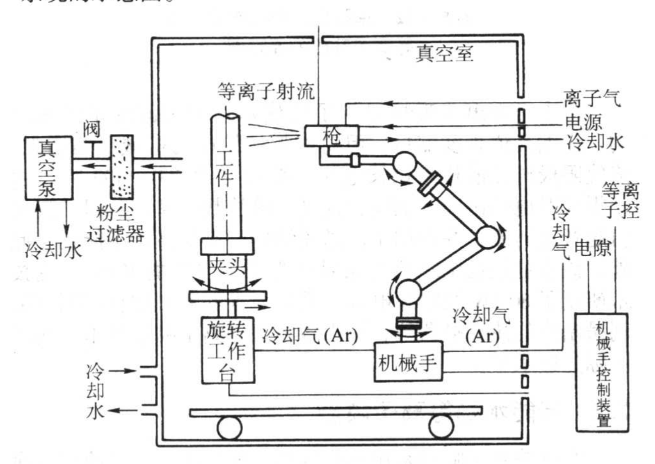


图 5.3-54 低压等离子喷涂系统示意图

将等离子喷枪，工件及其运转机械置于低真空或选定的可控气氛的密闭室里，在室外控制喷涂过程。通过真空和过滤系统，保持真空室一定的真空度。当等离子射流进入低真空环境，其形态和特性都将发生变化。

1）射流比大气等离子射流体积膨胀更大，密度变小，射流的速度相应提高弧柱和射流显著拉长，喷涂材料在焰流中停留时间短，不氧化，涂层质量显著改善，尤其适应于喷涂易氧化烧损的材料。

2）又由于低真空环境传热性差，基体预热温度也较高，无氧化膜，有利于提高涂层结合强度，减小孔隙率。

3）压力愈低，熔滴的飞行阻力越小，速度也显著提高，利于提高涂层结合强度和致密性。

9 冷喷涂

9.1 冷喷涂技术的发展简介

20世纪80年代中期，前苏联科学院西伯利亚分院的理论与应用力学研究所，在用示踪粒子进行超音速风洞试验时发现，当粒子的速度超过某一临界速度时，示踪粒子对靶材表面的作用从冲蚀转变为加速沉积，由此在1990年提出了冷喷涂的概念。

前苏联研究者 Papyrin 和他的同事最先参与冷喷涂研究，并于1994年获得美国专利，1995年获得欧洲专利。直到2000年在加拿大召开的国际热喷涂会议上才组织了专门的讨论会，研讨冷喷涂技术的发展与应用，由此，在国际上引起了广泛的关注。除前苏联科学院西伯利亚分院的理论与应用力学研究所外，美国、德国、英国、加拿大、中国、日本及韩国等国家的部分大学和研究机构已经对该工艺予以极大的关注，并开始了相关的基础与应用研究。

2000年，Papyrin 加入美国 Ketch 公司，并于2001开始制造与出售冷喷涂系统。2001年起，美国 Ktech 公司和 ASB 公司等已经推出商品化冷喷涂系统。为了解决使用氦气的高成本，德国已经研制出氦气回收利用系统。

在国内，西安交通大学焊接研究所于2001年初率先开发成功了冷喷涂系统。中国科学院沈阳金属研究所于2000年从俄罗斯理论与应用力学研究所引进冷喷涂系统。也开始了相关的研究与开发工作。

9.2 冷喷涂方法原理

冷喷涂（cold spray），又被称为冷空气动力学喷涂法（cold gas dynamic spray）或动力喷涂（kinetic spray）。它是基于空气动力学原理的一种新型喷涂技术。其原理如图 5.3-55 所示，喷涂过程是将高压气体导入收放型 Laval 喷嘴，流过喷嘴喉部后产生超音速流动，将粉末从喷枪后部沿轴向送入高速气流中，粒子经加速后形成高速粒子流（300 ~ 1 000 m/s），在温度远低于相应材料熔点的完全固态下撞击基体，通过较大的塑性流动变形而沉积于基体表面上形成涂层。

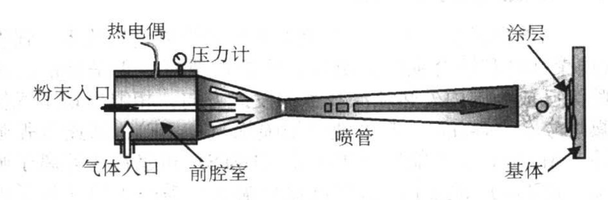


图 5.3-55 冷喷涂工作原理示意图

冷喷涂工作气体可用高压压缩空气、N_2、Ar 或 He 气，或者它们的混合气体。工作气体的入口压力范围一般为



1.0～3.5 MPa。为了增加气流的速度，从而提高粒子的速度，还可以将工作气体预热后再送入喷枪，通常预热温度根据不同喷涂材料来选择，一般小于600℃。为了获得较高的粒子速度，所用粉末的粒度一般要求1～50 μm。而喷涂距离根据要求一般为5～50 mm。

9.3 冷喷涂系统的构成

冷喷涂系统一般主要有5部分组成，分别为喷枪系统、送粉系统、气体温度控制系统、气体调节控制系统、高压气源。

喷枪为冷喷涂系统的关键部件，主要由收放型 Laval 喷嘴构成。其内表面形状一般在喉部上游为圆锥形，下游可为长方体形，也可为与上游相对的圆锥形，前者涂层堆高是梯形，而后者堆高形态与热喷涂相似，呈锥形。

9.4 冷喷涂技术的特点

在传统的热喷涂过程中，由于使用高温热源，如高温等离子、电弧、燃烧火焰，通常粉末粒子或线材被加热到熔化状态，不可避免地使金属材料在喷涂过程中发生一定程度的氧化、相变、分解、晶粒长大等。尽管一些高速喷涂工艺，如爆炸喷涂、超音速火焰喷涂，可以使粉末粒子在得到有效加速的同时，加热得到控制，使粒子在半熔化状态与基体碰撞，但粒子仍然经历了表面达到熔化状态的热过程，也可能发生氧化、分解等。而新型的冷喷涂工艺主要通过高速固态粒子与基体发生塑性碰撞而实现涂层沉积。冷喷涂工艺和传统热喷涂工艺的气流温度和粒子速度的比较如图5.3-56所示。可以看出，冷喷涂过程的两个重要特点是：气体温度低，粒子速度高。

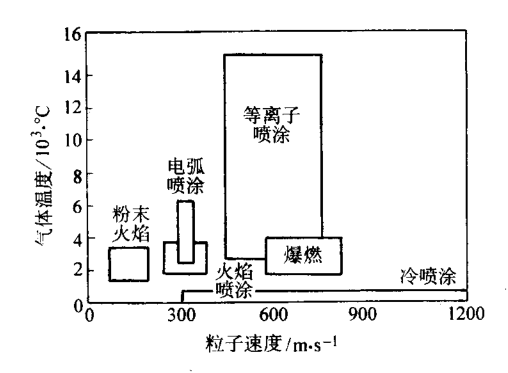


图5.3-56 不同热喷涂工艺和冷喷涂工艺的气体温度和粒子速度范围的比较

由冷喷涂过程可知，与传统热喷涂技术相比，冷喷涂技术具有以下优点。

1）可以避免喷涂粉末的氧化、分解、相变、晶粒长大等。

2）对基体几乎没有热影响。

3）可以用来喷涂对温度敏感材料，如易氧化材料、纳米结构材料等。

4）粉末可以进行回收利用。

5）涂层组织致密，可以保证良好的导电、导热等性能。

6）涂层内残余应力小，且为压应力，有利于沉积厚涂层。

7）送粉率高，可以实现较高的沉积效率和生产率。

8）噪声小，操作安全。

9.5 冷喷涂粒子沉积特性

冷喷涂过程中，粒子撞击基体前的速度是粒子沉积的关键因素。高速粒子撞击基体后，是形成涂层还是对基体产生冲蚀作用，取决于粒子速度。对于一种材料存在着一临界速度，当粒子速度大于临界速度时，粒子碰撞后将沉积于基体表面，而当粒子速度小于临界速度时，将对基体产生冲蚀。临界速度主要因粉末种类而异，一般约500～700 m/s。如Cu、Al分别为560～580 m/s、640 m/s。应该指出，由于所采用粉末的粒度范围分布较大，而粒子的结构形貌等也会影响粒子的临界速度，因此，这种临界速度只适用于特定的材料。

影响冷喷涂过程中粒子速度的主要因素包括喷嘴设计、工作气体的种类以及入口压力与温度、粉末的种类、结构形貌、粒度大小以及送粉率。图5.3-57、图5.3-58分别为粒子速度随加速气体压力和温度的变化。随气体压力的增加，粒子速度增加。在同样压力下，适当增加气体的温度，也有利于提高粒子的速度，而采用He气比空气可得到更高的粒子速度。图5.3-59所示为圆形截面下游与矩形截面下游喷嘴出口粒子速度比较。可以看出，喷嘴设计对粒子的出口速度也有较大的影响。

一般来说，根据临界速度理论，凡是影响粒子速度的因素都将影响粒子的沉积效率。图5.3-60为粒子速度对其沉积效率的影响。对于Cu，当粒子速度大于临界速度后，随粒子速度的增加，沉积效率增加，可以达到90%以上。

一般冷喷涂制备的涂层组织致密，气孔率低。由于涂层是粒子以很高的动能撞击基体，并在连续的冲击夯实作用下形成的，所以涂层的组织一般较致密，气孔率一般小于0.1%。冷喷涂层的含氧量一般和喷涂前粉末的含氧量几乎相同，冷喷涂过程中粒子基本没有发生氧化。对冷喷涂Cu涂层的电阻率测试结果表明，冷喷涂Cu涂层的电阻率与Cu块材的相当。冷喷涂层中存在较大的加工硬化效应，涂层的显微硬度高于一般的块材。冷喷涂层的结合强度因喷涂材料与制备工艺参数不同一般约20～60 MPa。

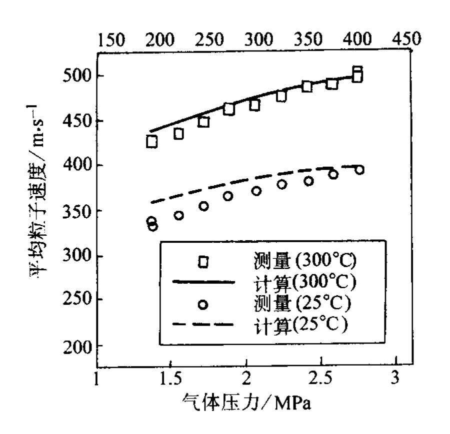


图5.3-57 气体压力对粒子速度的影响

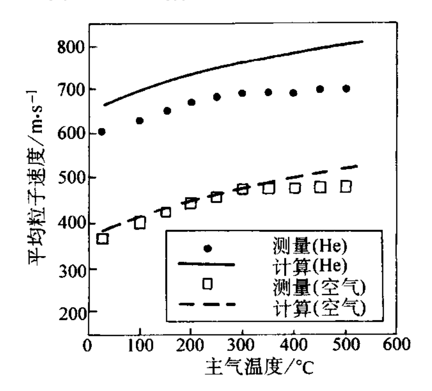


图5.3-58 气体温度对粒子速度的影响



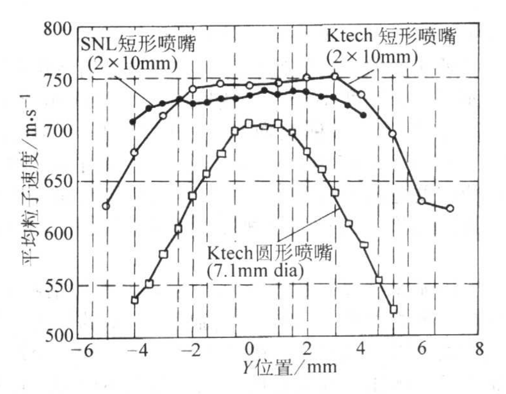


图 5.3-59 圆形截面下游与矩形截面下游喷嘴出口粒子速度比较

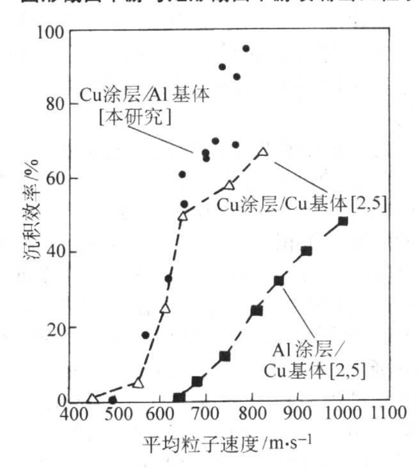


图 5.3-60 粒子速度对涂层沉积效率的影响

9.6 冷喷涂技术的应用

根据冷喷涂技术的特点，冷喷涂主要用于喷涂具有一定塑性的材料，比如纯金属、金属合金、金属陶瓷、塑料以及金属基复合材料等，甚至可以在金属基体上制备较薄的陶瓷功能涂层。只要选择合适的喷涂工艺参数，就可以制备性能优良的涂层。除了纯金属外，冷喷涂还可制备 316 L、304 L 等不锈钢涂层，MCrAlY 高温合金涂层。应当指出，由于高温合金的强度高，临界速度较高，只有用 He 气才可以制备涂层。对于具有良好耐磨性的金属陶瓷复合涂层，也可以用冷喷涂来制备，比如 Cr_3C_2-NiCr、WC-Co 等。对于一些陶瓷功能涂层，如 TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3 等，也可以用冷喷涂在金属基体上制备薄涂层。虽然只有几个微米厚，但是作为光催化涂层，有着较好的光催化性能。

近年来，纳米结构材料受到广泛的关注。纳米结构材料包括纳米金属材料、纳米陶瓷材料以及纳米金属陶瓷复合材料等。冷喷涂技术的出现，除了可以制备纳米结构陶瓷功能涂层外，也为制备纳米结构金属块材提供了有效的方法。图 5.3-61 所示为采用球磨纳米结构 Fe-Si 粉末冷喷制备的涂层断面典型组织光镜照片。可以看出涂层组织比较致密。从透射电镜分析可以看出，基于喷涂过程中可以忽略的热影响，该涂层呈现与粉末相同的纳米结构。

根据冷喷涂技术的优点，以及冷喷涂技术的适用性研究，可以看出，冷喷涂技术很有希望用于生产和修复广泛的工业零部件。如涡轮叶片、活塞、气缸、阀门、环件、轴承、泵零件、套管、轴以及密封件。冷喷涂不但可以制备高硬度、耐磨损、耐腐蚀、导电、导热、导磁等性能的涂层，也可以用于快速成型，直接生产零部件。美国的许多大公司已经开始使用冷喷涂进行生产，从一般工业到军事应用，如福特汽车公司、能源部、航空部。所以，冷喷涂将在航空航天、石油化工、能源、汽车、电子、军事和其他工业得到广泛的应用。

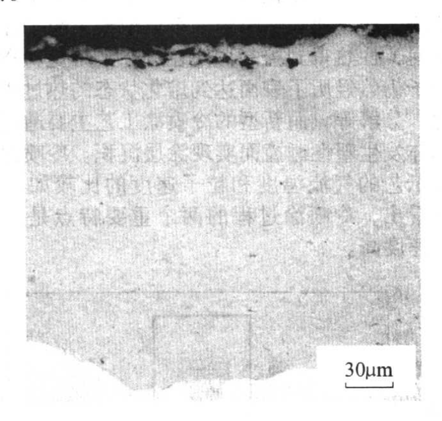


图 5.3-61 球磨纳米结构 Fe-Si 涂层断面组织光镜照片

编写：李长久（西安交通大学）
谭　伟（装甲兵工程学院）
徐滨士（装甲兵工程学院）
朱子新（空军航空仪器设备计量总站）
韩志海（装甲兵工程学院）



第4章 热喷涂材料与性能

1 热喷涂材料分类

等离子喷涂技术的发展，使可用于喷涂形成涂层的材料极为广泛。一般只要具有物理熔点的材料均可用于喷涂，包括：金属及其合金，无机陶瓷、金属陶瓷，有机高分子，以及这些材料的复合材料。对于在高温下分解的材料，如碳化物，可以与某些金属材料复合在一起制成复合材料，如金属陶瓷，而实现喷涂。

从材料形态来分，可以分为线材、棒材和粉末三大类。对于粉末材料，基于送粉特性及经济性考虑，其颗粒大小一般具有一定的粒度分布范围。一般金属粉末的粒度范围为 -105～+53 μm，而陶瓷粉末常为 -44～-10 μm。

根据材料种类分为金属与合金、氧化物陶瓷、金属陶瓷复合材料、有机高分子材料。按照使用性能与目的又可分为防腐材料、耐磨材料、耐高温热障材料、减摩材料以及其他功能材料。表5.4-1给出了按照用途列出的各类典型材料。

表5.4-1 典型热喷涂材料

目的	喷涂材料	
防腐蚀	金属材料	锌、铝、锌铝合金、不锈钢、镍与镍基合金（镍铬合金、蒙乃尔合金等）、自熔合金、铜与铜合金、其他（钛、锆、锡、铅与铅合金、镉等）
	非金属材料	陶瓷、塑料
耐热（含热障）	金属材料	耐热钢（含不锈钢等）、耐热合金（含镍铬合金）、自熔剂合金、MCrAlY系合金、其他
	非金属材料	陶瓷、金属陶瓷、其他
耐磨损	金属材料	碳素钢、低合金钢、不锈钢（主要为马氏体不锈钢）、镍铬合金、自熔合金、硬质金属（钼等）、碳化物硬质合金、其他（如镍铝金属间化合物等）
	非金属材料	陶瓷

2 线材材料种类与特征

2.1 普通线材

(1) 锌、铝及其合金

热喷涂用的线材是用拉丝机通过冷拔拉丝制造的，因此，一般主要适用于具有一定塑性的金属材料。常用的喷涂线材有锌丝、铝丝、铝锌合金丝、钢丝、铜丝、镍铬丝与钼丝等。丝材表面可能存在拉丝时涂覆的润滑剂，使用时需要进行脱脂处理。

热喷涂用的锌，原材料要求纯度高，防腐用时纯度要求Zn99.995%以上，含铁在0.001%以下。作为线材纯度至少含锌99.9%以上、Cu0.05%以下，为了防止喷涂中断线，要求拉伸强度大于147 MPa、伸长率大于40%。纯度越高，喷涂粒子越细小，涂层表面越致密。

锌在干燥大气中基本不氧化，在潮湿气氛或有二氧化碳存在时，将在表面形成碱基碳酸亚锌［$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$］、氧化亚锌（ZnO）、氢氧化亚锌［$(Zn(OH)_2$］，这些化合物将形成防腐膜，其防腐性能取决于膜的致密性与其耐久性。其次，锌比铁的电化学电位低，与铁接触时具有牺牲阳极保护作用。因此，热喷涂与镀锌涂层对于钢结构具有良好的防腐保护作用而广泛应用。但在二氧化硫等氧化物存在的大气气氛中，不具备耐腐蚀性能。锌在常温下、pH6～12的水中具有有效的防腐作用，中性水中耐腐蚀性比铝稍差些，但在酸性或强碱环境中耐腐蚀性很差。水温达到60℃以上时，腐蚀显著加剧，因此，只有水温低于50℃时，才能有效防腐。

铝丝的纯度一般要求99.7%以上，考虑到粒子的细化与送丝的均匀性，应使用硬质的铝丝。铝在大气中可形成致密的氧化铝保护膜，防止腐蚀的发生。同时，与铁相比，电化学电位低，具有电化学保护效应。在亚硫酸含量较高的大气中或海洋性气氛中，耐腐蚀性比锌优越，其次，在60℃以上的温水中也具有防腐效果。但是不耐强酸或强碱的腐蚀，在有卤离子存在的情况下易发生孔蚀。因此，与锌类似，广泛用于钢铁结构件的防腐喷涂。

铝的耐腐蚀性受其中杂质的影响显著，主要的杂质元素包括硅、铁、铜等。

另一方面，喷铝钢材在低于约500℃高温下使用时，表面铝的氧化生成的致密氧化铝膜可以阻止氧向内的扩散，呈现优越的耐氧化性。在500℃以上使用时，表面的铝开始将向铁基体内部扩散，形成耐氧化性优越的Fe-Al合金，显著提高钢材的耐热性。

常用的锌铝合金的锌铝比有95∶5与70∶30两种。锌铝合金的电位接近锌的，因此，对于钢铁结构具有电化学保护作用。盐水喷雾试验表明锌铝合金涂层的耐蚀性优于锌或铝涂层。

(2) 碳素钢丝与不锈钢丝

碳素钢丝一般用于喷涂机械零部件的耐磨涂层以及磨损件的修复等。

不锈钢种类较多，各自都有独特的性能，需要在充分了解的基础上，选择合适的材料。根据其组织分为马氏体不锈钢、奥氏体不锈钢与铁素体不锈钢三大类。另外，还有奥氏体铁素体双相不锈钢与沉淀强化不锈钢。

马氏体不锈钢又称铬13不锈钢，激冷淬火转变成马氏体而硬化。相变时体积发生约4%的体积膨胀，在采用马氏体不锈钢堆焊时需要注意缓冷。根据其中碳含量的多少又成为0Cr13、1Cr13、2Cr13、3Gr13、4Gr13等，碳含量越高，形成碳化物时将消耗基体中的铬，当铬含量低于12%时，已不能发生钝化现象，不具有耐腐蚀性能，因此，一般铬含量高。马氏体不锈钢一般用于制备要求高硬度的表面，可以采用喷涂或堆焊。

奥氏体不锈钢中，Cr18%-Ni8%为最基本的一种，常温下为奥氏体组织，常称18-8不锈钢（又称SUS 304）。耐腐蚀性与耐热性能优越，易于加工。但线胀系数较大，喷涂时需要注意。18-8系不锈钢在常温下耐一般的酸与碱，但不耐盐酸、氟酸、稀硫酸、硫酸盐溶液、氯气等的腐蚀。不锈钢在500～800℃，特别是在600～700℃加热时，将发生碳化物在晶界的析出，从而引起晶界腐蚀。因此，根据需要可选择将碳含量降至0.03%以下的超低碳不锈钢（SUS 304L），加入了比与铬元素的亲和力更大的钛、铌、钽等的防晶界腐蚀



的不锈钢（如 SUS 321 或 347）。

不锈钢铬含量高，不仅耐腐蚀性优越，而且，抗高温氧化与耐热性能也优越，因此，实际上常用作耐热钢涂层。

（3）铜与铜合金丝

铜与铜合金耐腐蚀性优越，电导率与热导率高，易于加工成形。作为喷涂材料，常用电气相关的元件、美术工艺品或需要钎焊的表面作钎料。

（4）镍与镍合金丝材

镍在空气中加热，500℃以下基本不氧化，即使在1 000℃加热氧化程度也不严重，但长期加热，生长氧化物沿晶界生长，将导致脆化。因为镍具有一定的硬度、且耐腐蚀性优越，镍丝一般用于制备防冲蚀、泵柱塞轴或装饰涂层，镍也用于机械零件的堆焊。

镍铬合金耐氧化性、耐腐蚀性优越，代表性的材料为Ni80-Cr20，主要用于制备耐热涂层。

（5）其他金属丝材

钼丝：钼的熔点（2 620℃）高，再结晶温度约为900℃，高温强度高，加工性能良好，为耐热涂层材料，也是能耐热盐酸的惟一金属材料。镍钼合金（含钼 20% ~ 30%）称为耐盐酸合金。主要缺点为易氧化，其氧化物（MoO_3）熔点（约 780℃）低，且具有挥发性，因此，高于熔点时会被急剧氧化消耗。钼涂层与钢铁基体结合优越，以前常用作结合打底层，目前主要被镍铝合金替代。

2.2 管状粉芯线材

管状线材是指金属外皮包裹金属或非金属化合物粉芯构成，又名管状粉芯线材或粉芯线材。在制作过程中，先将适于轧制的金属带经几道轧辊逐步形成槽形，然后将混合均匀的合金粉或其他粉体送入金属带槽内，经轧辊使金属带闭合，轧制成圆形，再经拔丝模逐渐减径至所需最终尺寸，同时，拉拔减径也可使丝材材料硬化从而增加管状粉芯丝材的刚度。管状丝材的金属外皮要求是具有一定拉拔性能的金属或合金材料，因此选择范围比传统实芯线材的材料范围小。粉芯材料可以是各种合金、氧化物、碳化物等。与传统实芯线材相比，管状粉芯线材大大拓宽了涂层的成分和应用范围，并可制造特殊的合金涂层和复合涂层。只要调配不同的粉芯就可以得到不同成分及用途的线材及相应涂层。但制造粉芯线材的轧制设备成本较高，金属外皮的选材受成分与拉拔性能的限制较大。合金元素的加入量受粉末粒度、密度以及加粉系数的影响，粉芯线材加粉系数一般最大为 50% 左右，一些多元素高合金的丝材因轧制困难而使喷涂层的合金成分也受到限制。

3 粉末材料制备方法

有多种方法用于制造金属、氧化物、金属基碳化物等粉末，粉末的结构等因制造方法的特点不同而异，因此，需要根据粉末的用途合理选择制造方法。制造热喷涂粉末主要有以下六种方法：气体雾化法，水雾化法，熔炼粉碎法，烧结粉碎法，聚合制粉法与包覆法。表 5.4-2 给出了代表性市售热喷涂粉末一般常用的方法。其次，热喷涂过程中，还使用种类与制造方法完全不同的两种粉末机械混合构成的混合粉末，这种粉末未在表中给出。

制造金属及其合金粉末常用熔体气体雾化法或水雾化法，而制造氧化物、碳化物与高熔点金属等粉末常用熔炼粉碎或烧结粉碎的机械粉碎方法。另外，采用聚合造粒法可以将氧化物、碳化物微粒聚合为粒度适合于热喷涂的粗粉末，采用包覆法可以在粉末表面包覆一层其他成分的物质从而制备成复合粉。

表 5.4-2 代表性粉末及其制造方法

材 料	气雾化法	水雾化法	熔炼粉碎法	烧结粉碎法	聚合造粒法	包覆法
金属及其合金						
Al 及 Al 合金	○					
Cu 及 Cu 合金	○					
Mo				○		
W				○		
Ni-（Cr）-Al 系合金	○					
Ni-Cr 系合金	○	○				
Ni 基及 Co 基合金	○					
MCrAlY 合金	○					
自熔剂合金	○	○				
不锈钢	○	○				
Cr-Fe 合金			○			
氧化物系陶瓷						
氧化铝系陶瓷			○		○	
氧化铝-氧化钛系陶瓷			○		○	
氧化铬系陶瓷			○	○		
氧化锆系陶瓷			○		○	
碳化物及其金属陶瓷						
Cr_3C_2			○	○		○



续表 5.4-2

材　　料	气雾化法	水雾化法	熔炼粉碎法	烧结粉碎法	聚合造粒法	包覆法
WC-Co 系金属陶瓷			○	○	○	○
WC-Ni 系金属陶瓷						○
其他						
Ni-石墨						○

3.1　雾化制粉法

熔体雾化制粉法一般是将原料熔化，将其用高速雾化流体破碎而制备粉末的方法，根据雾化流体的种类分为气体雾化法与水雾化法。图 5.4-1 为雾化制粉的原理示意图，将熔融液体置于底部开有出液口的熔体锅内，使其通过底部的出口流出，通过环绕液体的高速流体射流破碎、经冷却凝固后即可获得粉体。然后经过分筛后，可以得到一定粒度范围的粉末。熔点大概在 1 600℃以下的金属与合金都可以采用这种方法制备粉末。同时，通过在保护气氛中熔化，采用氩气等惰性气体雾化可以制备表面无氧化膜的包括 Al、Ti、Zr、Nb、Ta 等活性金属粉末。气体雾化法中，常用氮气或氩气作雾化气，有时可以用空气，也有使用煤油等燃料气体作雾化气的。

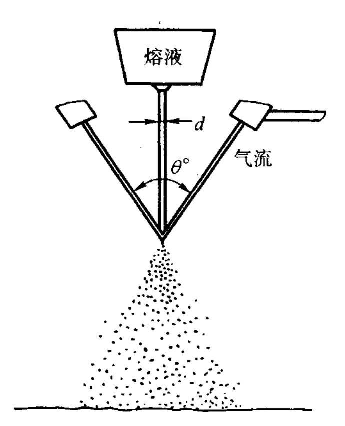


图 5.4-1　雾化制粉的原理示意图

实际粉末制备过程中，涉及的主要影响因素有：雾化粉体冷却气体、熔体原料种类、熔体黏度、熔体过热温度、熔体表面张力、熔体高度、雾化介质种类、雾化介质压力、流量与流速、出口直径、介质雾化角度。

气体雾化制备的粉末呈规则的球形，表面光滑，流动性良好。常用的金属与合金粉末都采用这种方法制备，如铝及铝合金、铜及铜合金、镍基合金、钴基合金、MCrAlY、自熔合金、不锈钢粉末等。

水雾化制粉使用的雾化介质为水，由于水的冷却能力比气体大得多，在雾化后形成的熔滴的表面张力产生有效作用前已经凝固，因此，较难制备成球形粉末。为此，该方法适于制备表面形状不规则的粉末。

水雾化制粉方法基本与气体雾化法类似，取代雾化气体而使用高压水泵加压后的高压水帘雾化熔体，随后经过脱水与干燥获得粉末。该方法制备的粉末与气体雾化法相比，价格便宜，但粒子表面形状不规则且发生了一定程度的氧化。

3.2　熔炼粉碎法

熔炼粉碎法是通过将原料熔化后制成铸锭，然后通过机械破碎而获得粉末的方法。大多数氧化物与碳化物因熔点高，不可能采用雾化法制粉，而这些材料脆性大、容易被破碎，因此，常采用熔炼粉碎法制备这些材料的粉末。该方法的特点是即使像尖晶石结构的陶瓷、部分稳定化氧化锆等多组分氧化物，经过再次熔化后可以获得成分均匀无偏析的粉末。

生产中常用电弧炉熔炼原料，冷却凝固形成的铸锭用锤击破碎，再通过粗粉碎机、中粉碎机、微粉碎机逐步粉碎细化。然后，采用分筛机、湿式分级机、风力分筛机分筛为确定的粒度。在粉碎过程中，会混入以铁为主成分的杂质，一般通过磁选机或化学处理方法去除。

熔炼粉碎法制备的粉末成分均匀、致密，其形状呈现粉碎粉体特有的多角形或块状形貌。采用这种方法制备的热喷涂粉末包括大部分氧化物系陶瓷粉末、碳化铬粉末、钴基碳化钨系金属陶瓷粉末、铌等。

3.3　烧结粉碎法

烧结粉碎法是将微细粉烧结成形后再经机械粉碎制备粉末的工艺。难熔金属钨、钼一般通过矿石湿式精炼与热分解生成其氧化物，然后再通过氢气还原制成。由此制备的钨或钼是尺寸为亚微米至数微米的微细粉末，作为热喷涂粉末粒度太小，将这种粉末烧结粉碎后可以获得粒度适合于热喷涂用的粉末。

该方法的主要特点是即使制造成铸锭后难以粉碎的材料，通过控制烧结条件可以得到容易粉碎的烧结体。其次，在制造氧化物铸锭过程中可能发生还原出现金属成分时，采用烧结粉碎法可以防治金属组分的出现。

工业生产中，将微细粉末原料按一定要求配料混合、加压成形后，用电炉烧结。氧化物粉末直接在大气氛中烧结，而生产金属与碳化物等粉末时需要在氢气还原气氛或真空中进行。烧结体粉碎分筛后获得一定粒度的粉末，如有必要需采用磁选法去除粉末中的铁质杂质。该方法制备的粉末由粒度细小的一次粉体烧结后的二次粉体构成，其形状与熔炼粉碎法制备的粉体类似，呈现多角形或块状形貌。该方法制造的热喷涂粉末主要有：钨粉、钼粉等难熔金属粉末，钴基碳化物系金属陶瓷粉末。也可用于制造不含金属铬的氧化铬系陶瓷粉末。

3.4　聚合制粉法

聚合制粉法是采用有机粘接剂将微细原料粉末制备成料浆，通过造粒装置将微细粉末聚合在一起构成粒子尺寸适合于热喷涂的粉末。大多数碳化物、氧化物都以微细粉末的形式制成，作为热喷涂粉末太细、难以直接使用，采用该方法可以将这些微细粉末聚合成适合于热喷涂用的粒度尺寸，且粉末呈球形，流动性好。

工业生产中常用的雾化干燥设备系统示意图如图 5.4-2 所示。在原料微细粉末中加入适当的有机粘接剂，在溶剂中搅拌混合制成料浆。料浆送入雾化干燥塔中雾化后形成球形雾滴，在干燥塔内被高温气体对流加热，下落的过程中，溶剂蒸发固化后形成球形颗粒，落到干燥塔的底部。经分筛后获得一定粒度范围的粉末。

该方法制备的粉末为一次粒子聚合构成的二次粒子，粉末呈多孔性，其形貌呈球形，流动性良好。由于多孔特点，比表



面积大，喷涂过程中加热速度快，喷涂效率高。该方法常用来制备的钴基碳化物系金属陶瓷粉末、氧化物系陶瓷粉末。

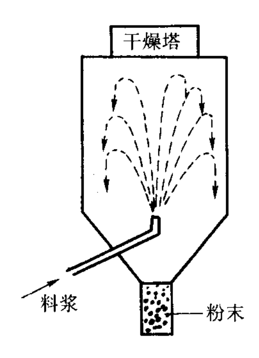


图 5.4-2 雾化干燥制粉原理示意图

3.5 包覆制粉法

通过化学、电化学或机械方法在金属或非金属颗粒表面包覆其他金属或非金属的方法，制备的粉末称为复合粉末。制备热喷涂包覆复合粉末常用的方法有加氢还原法与机械融合法。在加氢还原法中，将所要包覆的材料加入镍盐水溶液中制备成悬浊液，注入高压氢气并加热时，被还原的镍将在颗粒表面析出形成包覆层。该方法可被包覆的材料多，可形成包覆层的材料除镍外，还有铜、钴、钼等金属单体或镍铬合金。

在机械融合法中，将颗粒尺寸较大的粉末与其他种类的微粉混合后，通过较强的机械研磨，在摩擦力与压缩力的反复作用下，微粉将凝聚在大颗粒粉末的表面形成包覆层。无论金属或是陶瓷材料，大部分材料都即可以形成包覆层也可以被包覆。

4 自熔剂合金粉末与自粘结粉末

4.1 自熔剂合金

自熔剂合金为常用的一类合金喷涂材料，是含有一定量的 B、Si 元素的镍基、铁基、钴基和铜基合金，为了提高涂层性能，除了 B、Si 外，还含有 Cr 和 C 等元素。B、Si 的加入使涂层形成后能够重新加热至 1 000℃以上的高温，达到熔融状态，与基体产生牢固的冶金结合的同时，消除涂层内的气孔，而充分发挥喷涂材料所具备的优越性能。

B、Si 元素的作用包括：①作为强还原剂，保护镍、铁、钴等元素避免氧化，同时，还原这些元素的氧化物。形成的硼硅酸盐熔点低、密度小、黏度小，易于浮在涂层表面，防止涂层氧化。②降低熔点，增加液固温度区间，提高液态金属的流动性。③降低表面张力，减少润湿角，增加润湿性能。

此外，B 和 Si 还具有强化作用，B 通过与 Ni、Cr 形成化合物实现弥散强化，而 Si 则通过固溶达到强化。

这类自熔剂合金，通过涂层的重熔有效地消除气孔，可与基体形成牢固的冶金结合，成为应用广泛的涂层材料。涂层的重熔可以使用火焰加热，或用高频感应加热，或在真空炉中加热来进行，应该注意的是因为加热温度超过 1 000℃，所以不可避免地要产生变形及基体组织的变化。

4.2 自粘结粉末

当金属粉末在热喷涂火焰中飞行，加热至一定温度时，粉末组分之间发生化学反应，生成金属间化合物，并伴随着大量热量的放出，对基体材料表面或已形成的涂层表面进行充分加热，甚至实现微观上的冶金结合，提高涂层的结合强度，这种作用称为自粘接效应。具有这类效应的喷涂材料称为自黏性喷涂材料。常用的自黏性粉末有 Ni-Al 和 NiCr-Al 复合粉末，其次 Al 与 Co、Cr、Mo、Nb、Ta、W 以及 Si 与 Co、Cr、Mo、Nb、Ta、W、Ti 等之中的一种或几种金属制成的复合粉末也具有自粘接效应。

除此之外，当难熔金属 W、Mo、Ta 等喷涂到熔点较低的钢铁材料表面时，也可以引起基体表面的局部熔化，从而实现冶金结合，提高结合强度，这类材料也称为自粘接材料。

自粘接材料除自身用来制备工作涂层外，常用作结合强度较低的工作涂层与基体之间的结合涂层，保证工作涂层在使用过程中避免剥离。

5 高温合金粉末

高温合金是为了满足高温使用要求而开发的一类合金，一般以 Ni、Fe、Co 元素形成的面心立方体 γ 相为基，加入其他强化合金元素，如 Cr、Al、Ti、Zr、W、Mo、Nb 等。这些强化元素主要以三种方式对高温合金进行强化：一是固溶强化，将合金元素加入到基体金属中形成单相奥氏体达到强化目的；二是第二相析出强化，靠在基体上析出弥散的碳化物或金属间化合物来强化；三是晶界强化。高温合金按照其基体成分的不同分为三类：镍基高温合金、铁基高温合金和钴基高温合金。

MCrAlY 为目前最为常用的热喷涂高温合金材料，其中 M 表示基体元素，为 Fe、Ni、Co 三种金属元素的一种或两种。根据其基体元素的不同主要有以下几类：FeCrAlY，适宜在增碳环境下工作，表现出优良的抗硫化性能，价格较低，塑性好，但其组织为铁素体，与一般高温合金工件的基体合金组织不匹配，因此一般不能在镍基与钴基合金工件表面使用；NiCrAlY，一般延性和抗氧化性较好，但抗硫化性能较差，在航空发动机中应用较好；CoCrAlY，具有较高的抗硫化能力，但抗氧化性和延性较低，适宜在舰艇、地面工业燃气轮机环境下工作；NiCoCrAlY 及 CoNiCrAlY，这类合金兼有 NiCrAlY 及 CoCrAlY 的优点，综合性能较好。

MCrAlY 涂层的抗氧化和腐蚀作用，是基于在涂层表面形成致密的 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 氧化膜，这些氧化膜作为氧的扩散屏障层，阻止基体或结合层进一步氧化或腐蚀。

热喷涂用高温合金粉末一般采用气体雾化法制备。

6 氧化物陶瓷粉末

陶瓷材料一般具有硬度高、熔点高、热稳定性及化学稳定性能好的特点，用作涂层可有效地提高基体材料的耐磨损、耐高温、抗高温氧化、耐热冲击、耐腐蚀等性能。通过材料的合适选择可以获得这些特性中的某种优越特性。热喷涂常用的陶瓷材料主要为 Al_2O_3、TiO_2、Cr_2O_3、ZrO_2 等氧化物陶瓷材料，碳化物等非氧化物陶瓷通常采用金属合金作粘接剂制备成金属基陶瓷复合材料使用，其主要特性在下节的金属陶瓷中介绍。

以氧化物为主的热喷涂陶瓷涂层应用领域十分广泛，包括利用其耐腐蚀性能的石油化工、金属冶金等化学与冶金领域，利用耐磨损性能的机械、输送领域，利用其耐热与热障性能的航天航空发动机领域。作为功能材料涂层，也有利用电气绝缘、磁屏蔽、固体电解质、红外辐射等性能的应用。

陶瓷材料一般熔点较高，为了能够完全熔化而制备其涂层，一般需要较高温度的热源。因此，常用等离子喷涂制备这些材料的涂层。而用于喷涂金属材料的燃烧火焰由于温度低，难以完全熔化，制备的涂层的粒子间结合较弱，一般不适于喷涂陶瓷涂层。

表 5.4-3 为热喷涂常用的几类氧化物陶瓷粉末，根据成分分类，主要有氧化铝系、氧化锆系、氧化钛，以及氧化



铬、莫来石、尖晶石陶瓷等。热喷涂陶瓷粉末的粒度范围因其用途而异，常用的粉末粒度为 10 ~ 44 μm，或 10 ~ 53 μm，5 ~ 25 μm，以及 30 ~ 74 μm。国内粉末生产厂家一般都进行根据用户的要求分筛提供所要求粒度范围的粉末的服务。陶瓷粉末主要采用熔炼粉碎法制造，呈多角形形貌，其次，也有可用喷雾干燥法制备球形粉末，有呈现中空的趋势。

表 5.4-3　典型热喷涂氧化物陶瓷粉末的组成

种类	材料名	组成　（质量分数）/%
氧化铝系	白色氧化铝	Al_2O_3
	灰色氧化铝	Al_2O_3-3% TiO_2
		Al_2O_3-13% TiO_2
	氧化铝氧化钛	Al_2O_3-40% TiO_2
		Al_2O_3-50% TiO_2
氧化锆系	氧化钙稳定氧化锆	5% CaO-ZrO_2
		8% CaO-ZrO_2
		31% CaO-ZrO_2
	氧化镁稳定氧化锆	20% MgO-ZrO_2
		24% MgO-ZrO_2
	氧化钇稳定氧化锆	6% Y_2O_3-ZrO_2
		7% Y_2O_3-ZrO_2
		8% Y_2O_3-ZrO_2
		10% Y_2O_3-ZrO_2
		12% Y_2O_3-ZrO_2
		20% Y_2O_3-ZrO_2
		ZrO_2-33% SiO_2
氧化钛系	氧化钛	TiO_2
氧化铬系	氧化铬	Cr_2O_3 Cr_2O_3-3% TiO_2-5% SiO_2
其他	氧化镁尖晶石 莫来石 氧化镁石英	20% Al_2O_3-80% MgO Al_2O_3-20% SiO_2 40% MgO-60% SiO_2

6.1　氧化铝系陶瓷粉末

氧化铝的熔点为 2 050℃，典型的晶体结构称 α-Al_2O_3（三方晶），高纯度的氧化铝呈白色，故称白色氧化铝，为氧化物中最硬的陶瓷，俗称刚玉，其烧结体的主要性能如表 5.4-4 所示。化学稳定性高、对酸具有优越的耐腐蚀性，与熔融金属的反应性低。热导率比较高、线胀系数大，但耐热冲击性不太高。为优良的绝缘体。

三方晶的 α-Al_2O_3 经等离子喷涂后，因扁平粒子的激冷在涂层中形成准稳定的立方晶 γ-Al_2O_3，经 1 200 ~ 1 400℃的热处理退火，将转变为稳定的 α 型结构，此时，其密度将从 γ 型的 3.6 g/cm³ 变为 α 型的 3.98 g/cm³。

向氧化铝中添加 1.5% ~ 4.0% 的 TiO_2，可以改善其韧性，因添加 TiO_2 后，氧化铝呈现灰色，故又称为灰色氧化铝。灰色氧化铝同样呈三方晶，热喷涂后将转变为立方晶。耐磨损性能优越，常用于泵类零件、纤维机械等，其次，对低熔点熔融金属呈现良好耐腐蚀性，可用于耐熔融锌、铝与铜的耐腐蚀涂层。

进一步增加 TiO_2 含量，形成 Al_2O_3-13% TiO_2 与 Al_2O_3-40% TiO_2 两种常用的复合氧化物陶瓷材料，熔点分别为2 000℃与 1 840℃，制备的涂层耐磨损性较高，经磨削后可获得较光滑的表面，常用于纤维机械相关的部件。后者的涂层中存在部分非晶相，一般在较低的温度（540℃以下）下使用。

表 5.4-4　氧化铝烧结体块材的性质

性质	单位	数值
密度	g/cm³	3.9 ~ 4.0
弹性模量	MPa	350 ~ 400
泊松比		0.25
抗弯强度	MPa	280 ~ 400
抗压强度	MPa	2 700 ~ 3 000
硬度	HV	1 900 ~ 2 000
线胀系数	K^{-1}	$7.7 \sim 8.1 \times 10^{-6}$（298 ~ 1 073 K）
热导率	W/（m·K）	25 ~ 31
比热容	J/（kg·K）	790 ~ 840
绝缘电阻	Ωm	$> 10^{12}$（293 K） 10^4（1 273 K）
击穿电压	V/m	$1.9 \sim 2.0 \times 10^6$
介电常数（1 MHz）		9.5 ~ 10
介电损失 $\tan\delta$		$1.5 \sim 2.0 \times 10^{-4}$

6.2　氧化锆系陶瓷粉末

氧化锆（ZrO_2）的熔点为 2 720℃，沸点约为 5 000℃，纯氧化锆的晶体结构有单斜晶、正方晶与立方晶 3 种，随温度的变化将发生结构的转变。

单斜晶⇌四方晶⇌立方晶

单斜晶与四方晶之间的相变属于马氏体型相变，因为无扩散型相变通过快速冷却也不能阻止，该相变伴随着约 4.6%体积变化，图 5.4-3 给出了氧化锆的线胀系数随温度的变化。纯氧化锆冷却时因发生马氏体型相变产生体积变化，引起热应力，导致裂纹的产生以至开裂。因此，对于实际使用的 ZrO_2，为使其晶体结构稳定在立方晶，在加热冷却过程中，晶格类型不再发生变化，在其中加入一定量的 Y_2O_3、MgO、CaO、CeO_2 等物质，这种 ZrO_2 被称为稳定化 ZrO_2，添加的物质称为稳定剂。稳定化氧化锆用作耐热与隔热材料。当添加稳定剂晶格中存在一定的氧空位时，氧化锆呈现阳离子导电性，为固体电解质，可用作氧传感器或燃料电池用的固体电解质。当减少稳定剂的含量时，部分正方晶将残留下来，将这种含有部分正方晶的稳定氧化锆称为部分稳定氧化锆，因其具有高强度、高韧性而受到关注。

常用的稳定氧化锆如表 5.4-3 所示，添加的稳定剂为 CaO = 6% ~ 7%，MgO ≈ 25%，Y_2O_3 ≈ 20%。其耐热性能、耐腐蚀性能高，热导率低，用于隔热涂层，如热障涂层，另外，具有较高



的高温耐冲蚀性能。同时，线胀系数在陶瓷中较高，与金属的线胀系数小，适合于高温下使用，并且熔融金属的润湿性差。

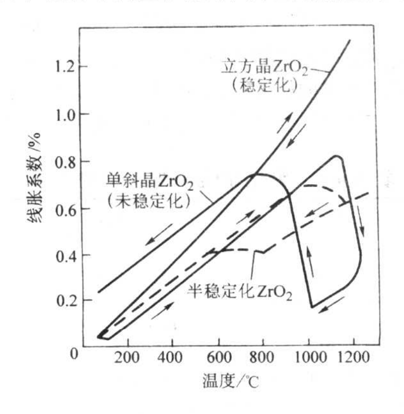


图 5.4-3　氧化锆的线胀系数随温度的变化

6.3　氧化钛

二氧化钛（TiO_2）熔点 1 825℃，晶体结构有金红石型、锐钛矿型与板钛矿型 3 种。金红石为立方晶，属热力学稳定相，锐钛矿也属立方相，但主要在低温下生成。喷涂材料主要为金红石型，等离子喷涂后涂层也呈金红石结构，其中含有少量的锐钛矿。

氧化钛熔点低，喷涂过程中熔化充分，可形成致密涂层。除热浓硫酸以外，不溶于其他种类的酸，耐化学腐蚀性优越，同时，具有较高的耐磨损性能。

在大气气氛中等离子喷涂氧化钛时，将发生高温还原，失去部分氧呈黑色，这种非化学计量的 TiO_2 呈现 n 型半导体特性，随失氧量的增加电导率增加。

6.4　氧化铬

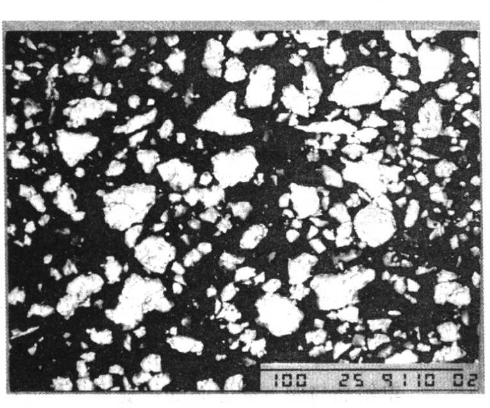
氧化铬为暗绿色的三方晶结构，熔点约 2 300℃，密度为 5.12 g/cm^3，一直稳定至高温。等离子喷涂氧化铬涂层致密，研磨后可获得高表面精度的镜面，表面光洁，硬度高，常用于薄膜输送辊、印刷辊等耐滑动磨损的零部件。同时，因具有强的耐酸碱能力，200℃以下耐化学药品涂层。

7　金属陶瓷粉末

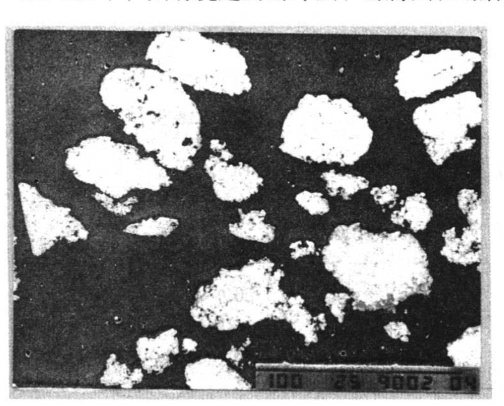
碳化物由于高温稳定性差，一般用金属作粘接剂制成金属陶瓷粉末进行喷涂，最常用的有 WC-Co 系和 Cr_3C_2-NiCr 系。

WC-Co 系中，Co 的含量 w_{Co} 为 12% ~ 18%。在 500℃以下具有优越耐磨损性能，为应用最广的耐磨材料。在高温火焰下，部分 WC 将会发生脱碳分解。提高粒子的速度，降低焰流温度可有效抑制分解的发生。常用的 WC-Co 粉末的制造方法有：铸造粉碎法，烧结粉碎法，聚合造粒法与包覆法。粉末的制造方法影响其结构，图 5.4-4 为 4 种典型方法制造的粉末的断面结构。另外，即使是同样的制造方法，当成分控制不当，粉末中碳含量小于化学计量比时，粉末中的粘接相将以 W_3Co_3C 的结构出现，而不是金属钴相。图 5.4-5 为两种名义成分为 WC-12Co，都采用烧结粉碎法制备的粉末的 X 射线衍射图谱，因此，即使是成分相同，粘接相的晶体结构会不同，这种差异会对喷涂过程中 WC 的分解行为，沉积的涂层的结构产生重要影响。除了粉末结构外，对涂层性能产生重要影响的粉末因素还有其中的碳化物颗粒的尺寸。

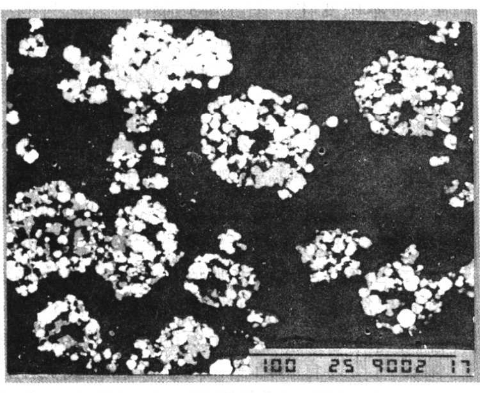
Cr_3C_2-NiCr 系中，NiCr 合金含量 w_{NiCr} 一般为 25%，在 900℃以下，具有优越的耐冲蚀、耐腐蚀和耐磨损性能。



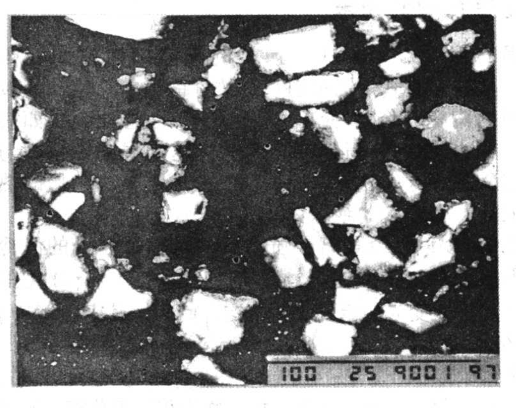
(a) 铸造粉碎法



(b) 烧结粉碎法



(c) 聚合造粒法



(d) 包覆法

图 5.4-4　4 种典型方法制造的 WC-Co 粉末的断面结构



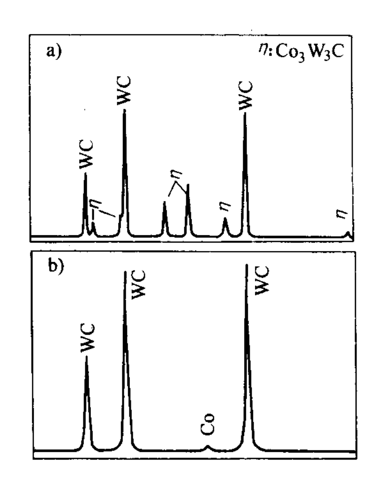


图 5.4-5　两种名义成分为 WC-12Co 的粉末的 X 射线衍射图谱

编写：李长久（西安交通大学）

第5章　涂层制备工艺

1　喷涂基体表面基本设计要求

用热喷涂的方法沉积涂层，粒子束喷射不到的部位无法沉积涂层。在工件上的尖角处难以沉积涂层，即使黏附上，涂层也是脆弱的，不能和基材牢固结合。因此，工件的喷涂表面应合理的设计，避免喷涂不到的部位，所有棱角要设计成圆角。对轴类工件，如果轴面要下切，留肩部位应加工成20~30℃倒角，棱角要倒成圆角。图5.5-1为零件外喷涂面设计，图5.5-2为内喷涂面设计，图a为不正确的表面设计，图b为正确的表面设计。

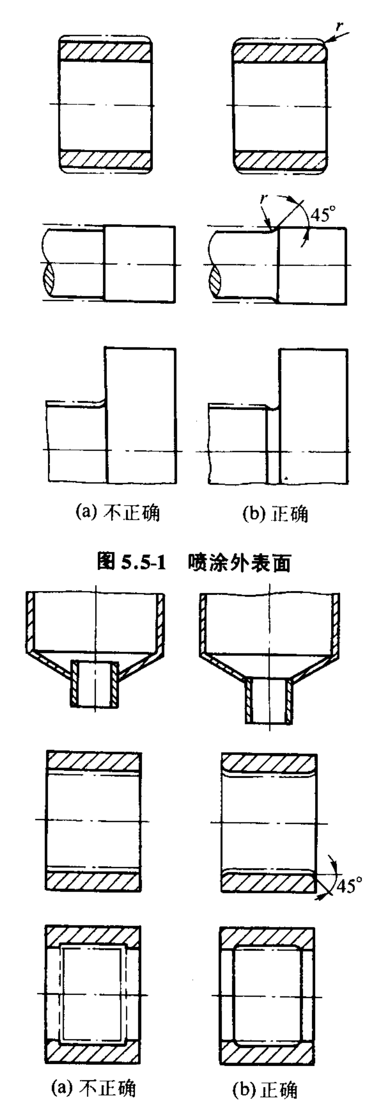


图5.5-1　喷涂外表面

图5.5-2　喷涂内表面

2　基体表面预处理-脱脂处理

为了提高涂层和基体间的结合强度，要求工件表面洁净、粗糙。因此对工件表面进行处理是一个十分重要的因素。它往往关系到整个工艺过程的成败，必须引起高度重视。常用的脱脂方法有：溶剂清洗、碱液清洗、加热脱脂、超声清洗等。

2.1　溶剂清洗

利用有机溶剂可以溶解有机油脂的特性，清洗基材表面，除去油脂。常用有机溶剂有：工业汽油、三氯乙烯、四氯化碳等。清洗的方法有如下几种。

1）浸泡和擦刷　将工件浸渍于溶剂中，通过机械搅拌和擦刷除去油污。

2）喷淋脱脂　将溶剂通过喷嘴对工件表面进行喷淋，在溶剂的冲刷作用下除去油脂相固体污物。喷淋脱脂后，一般要接着用清洁的溶剂漂洗。

3）蒸气脱脂　蒸气脱脂是在专门的蒸气箱内进行，加热位于蒸气箱底部的溶剂。溶剂一般为三氯乙烯、四氯化碳、二氯甲烷等。将工件悬挂在蒸气箱的上部，溶剂蒸气冷凝于工件表面，溶掉的油脂随冷凝的溶剂回流到溶剂吸收器中，溶剂再行加热成蒸气。因为溶剂汽化温度低，蒸气总是清洁的，而且溶剂在箱内反复循环，消耗量少，所以这是经济有效的除去油脂的方法。但三氯乙烯蒸气对人体有害，工作时要特别注意安全。

2.2　碱液清洗

这是一种廉价的以脱脂为主的净化处理方法。水溶液中的碱化合物（氢氧化钠、磷酸三钠、碳酸钠等），对除去油脂和污物很有效，在脱脂同时可以除掉附在工件表面上的金属碎屑及混在油脂中的研磨料、炭渣等杂质。

碱液清洗一般都采用浸洗方法，适用于尺寸不太大的工件。碱液浓度和温度参数可根据工件批量，零件几何形状以及油污程度，要求达到的清洁度等作适当调整。用手工清洗时，操作温度不可过高，碱液浓度也应选用低指标，一般低于30 g/L，操作时要防止碱液伤害皮肤和眼睛。

经过碱液清洗后的工件，应立即用软水漂洗或冲洗并烘干。

2.3　加热脱脂

对于被油脂浸透的铸件等多孔质的工件，一般用溶剂或碱液清洗仅能把工件表面的油渍除去，而不可能将微孔中的油脂清除，造成在喷涂时工件受热后，油脂从微孔中渗出，损害涂层与基材的结合。为了去除微孔中的油脂，采用250~450℃低温加热。将微孔中的油脂挥发烧掉，表面残留的积碳可用喷细砂法除去。

2.4　超声清洗

在超声环境中的除油油脂过程称为超声清洗，实际上是在有机溶剂除油或酸洗过程中引入超声波，加强或加速清洗的过程。

当超声波入射到油膜与工件表面的界面时，无论超声波被吸收还是被反射，在界面处将产生辐射压强，这个压强将产生两个后果：一个是产生简单的骚动效应，另一个是产生摩擦现象。骚动和摩擦会导致连续清洗，从而加速搅拌。与此同时，超声引入会令液体产生超声振荡，即原溶于液体内部的气体在超声机械振动作用下，向原存在于液体内的“亚显微气泡”中定向扩散（rectified diffusion），气泡不断增大，当大到与超声波长差不多时形成共振腔（resonating cavity），



产生共振——超声振荡。在液体内，某一区域压强突然减小出现负值时，会引起气体粉碎性爆炸，发生空穴，称为瞬时空化。当压强返回正值时，由于压力突然增大，气泡（空穴）崩溃，瞬时间液体分子间发生碰撞，产生巨大压强脉冲，形成极高的液体加速度打击工件表面油膜，令油污迅速从工件表面脱离。例如，当超声波场强达到0.3 W/cm^2 以上时，溶液在1 s内发生数万次强烈碰撞，碰击力为5~200 kPa，产生极大撞击能量。

超声脱脂一般是与其他脱脂方式联合进行，其独立工艺参数一般是超声发生器输出功率，越大越好，例如，1.0 kW，频率15~30 kHz。

2.5 喷砂净化

采用喷细砂法除去工件表面油漆层和氧化皮，喷射角度应小于30°。这种喷砂不能代替喷砂粗化，也达不到喷砂粗化的技术要求。

3 基体表面粗化处理

粗化处理是使净化过的基材表面形成均匀凹凸不平的粗糙面，增加涂层和工件之间的接触面，并控制到所要求的粗糙度。经过粗化处理的表面才能和涂层产生良好的机械结合。正确的粗化处理能起到以下作用。

1）使涂层中变形的扁平状粒子互相交错，形成联锁的叠层，实现所谓的“抛锚效应”。

2）增大涂层与基材结合的面积。

3）宏观粗化能减少涂层的残余应力。

4）进一步净化表面，并起到使表面活化的作用。

粗化的方法有：喷砂、机械加工、电拉毛与喷涂自粘接中间过渡层等。

3.1 喷砂处理

喷砂是利用压缩空气流或离心力作动力，将硬质磨料高速喷射到基材表面，通过磨料对表面的冲刷作用而使表面粗化的方法。喷砂粗化兼有表面净化作用，借以除去氧化皮、锈斑和其他附着物。喷砂不仅能将表面清理干净，并能使表面粗糙，而且还能使表面产生一定的残余压应力，这对提高喷涂层的疲劳强度有利。因此，应尽量采用喷砂粗化工艺。

喷砂是最常用的粗化工艺方法，按造成磨料喷射的原理不同，分为射吸式喷砂、压力式喷砂和离心式喷砂。

射吸式（又称吸入式）喷砂是利用压缩空气流在喷砂枪的射吸室内造成的负压，通过砂管吸入砂粒，并随气流从喷嘴喷出，原理如图5.5-3所示，砂枪的结构如图5.5-4所示。这种喷砂方法设备简单，使用方便，砂粒破碎率较低，但由于砂粒的吸入量受到限制，并且砂粒的喷射速度不高，因而喷砂效率较低，表面粗糙度不如压力式喷砂，通常用于小面积或薄壁零件的喷砂粗化。

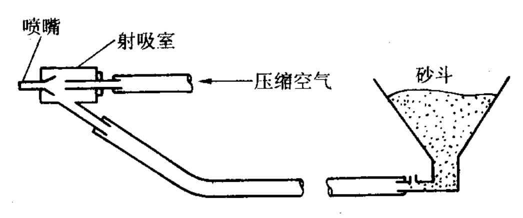


图5.5-3 射吸式喷砂原理示意图

压力式喷砂是利用压缩空气的压力和砂粒自重，将压力罐（密闭的压力容器）中的砂粒压入喷砂管，由压缩空气推动，以高速从喷嘴喷出，原理如图5.5-5所示。喷砂系统由压缩空气供给设备、压力罐（砂罐）、砂管和喷砂枪等组成。砂罐是压力式喷砂的关键设备，其结构如图5.5-6所示，压力式喷砂可选用粗颗粒磨料，得到粗糙度较高的表面，同时可进行远距离和高空喷砂作业，是高效率的喷砂方法。因此适用于大型钢铁构件大面积喷锌、喷铝前的预处理和大型厚壁工件的粗化处理。在使用细砂或在较小、较薄的零件喷砂时，压力应酌情降低，以防止工件变形，或者采用射吸式喷砂方法粗化工件表面。

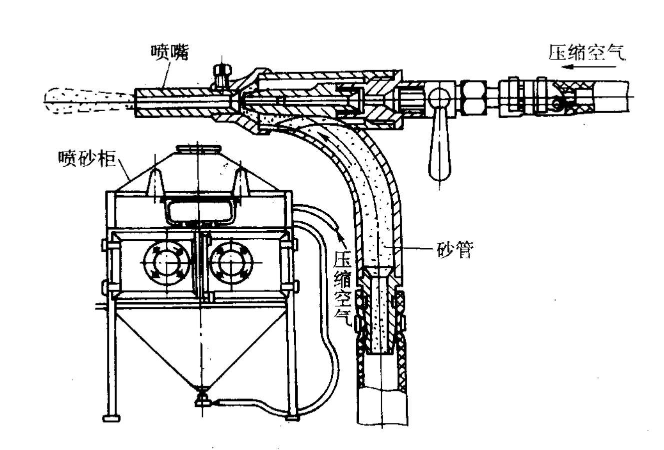


图5.5-4 射吸式喷砂结构示意图

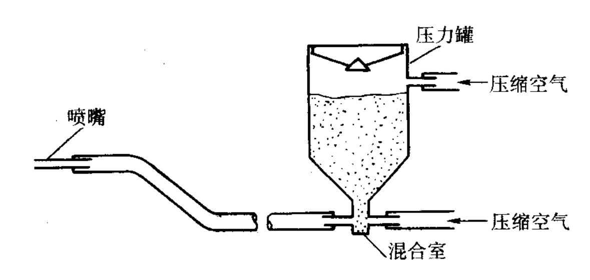


图5.5-5 压力式喷砂原理示意图

离心式喷砂通过向罩壳中高速旋转的叶轮连续地输送磨料，磨料沿叶轮流转，在离心力的作用下从叶轮外缘高速抛射。该方法喷砂效率高，而且经济。但喷砂装置庞大，造价较高，一般只用在成批量加工的生产线上。

喷砂产生的粗糙度，受下列因素影响：磨料的类型和粒度、喷砂设备的类型、压缩空气的压力和工件表面的硬度等。

喷砂的效果取决于砂粒的类型及尺寸。锋利、坚硬及有棱角的砂粒可获得最好的喷砂效果。不要使用球形的或圆形的砂粒，所有的砂粒都应清洁而干燥，不含油、长石或其他杂物。常用的喷砂磨料是：氧化铝、激冷铁砂、带棱角的钢砂、碳化硅、金刚砂等。

白刚玉砂（氧化铝）硬度高，破碎率低，喷砂效果好，但价格较高。可用于马氏体钢类的硬质基体，可循环使用。若用其喷软基体，应降低压缩空气压力，喷砂后用压缩空气除去嵌入基材表面的颗粒。

碳化硅砂硬度不及白刚玉，破碎率较高，嵌入基体的倾向大。碳化硅可为陶瓷涂层制成较理想的预处理表面。

棕刚玉是常用的喷砂磨料，硬度、破碎率和价格都适中，可循环使用，但要除去破碎后的细粉尘。

石英砂破碎率高，一般一次性使用。其粉尘会损害人体



健康，使用时要特别注意防护通风措施，防止对人体的损害和环境污染。

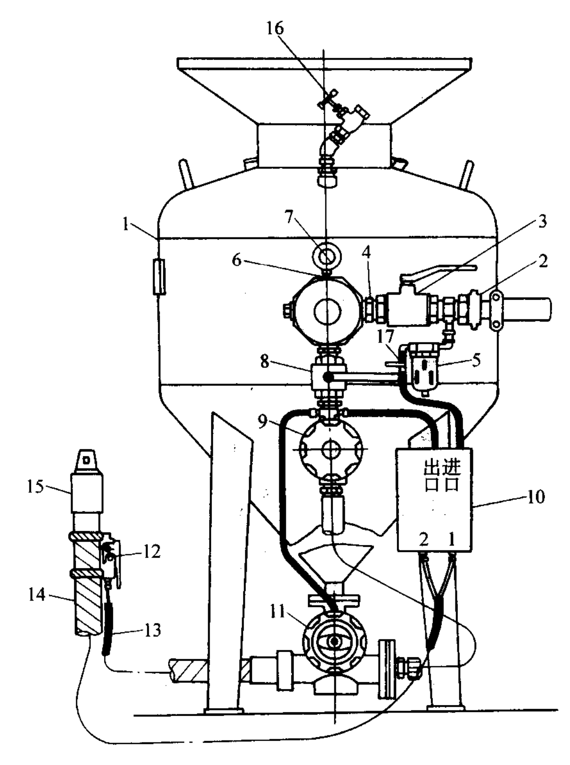


图 5.5-6　压力式喷砂机结构示意图

1—罐体；2—空气管接头；3—总阀；4—螺纹接头；5—空气滤清器；6—十字形接头；7—压力表；8—调节阀；9—空气阀；10—控制箱；11—喷砂阀；12—遥控键；13—遥控用空气管；14—砂管；15—喷嘴；16—排气阀；17—操作用空气阀

激冷铁砂和带棱角的钢砂硬度高，破碎率低，使用寿命长，可循环使用，但容易锈蚀，生锈后使用会影响预处理质量。

工件表面硬度越高，喷砂粗糙度越低。为了获得较理想的粗糙度，需要对硬度较高的工件表面进行退火处理。

喷砂时应注意以下几点。

1）压缩空气要干净清洁、干燥无水。可用白纸检查压缩空气中是否有油、水等物。也可用可迅速蒸发的溶剂（如丙酮）洒在喷砂面上，如果发现有明显的黑印，则表明压缩空气中有油污。

2）喷砂的角度。喷砂枪轴线应与工件表面呈 60°～80°，要避免垂直，以防止砂粒嵌入工件表面。如果是内孔，喷砂枪与基体之间的角度不能小于 45°，并且特别要注意，喷涂方向应与喷砂方向一致，否则将会影响涂层与基体的结合强度。

3）在完成表面粗化处理后，尽可能地在较短的时间内进行喷涂，南方一般不得超过 2 h，北方一般不要超过 4 h，以防止氧化和落上灰尘。如果需要搬动喷砂粗化后的工件，应戴清洁的不脱绒的手套或类似的物品，不能用手接触已粗化的表面，否则会降低涂层与基体之间的结合强度。

3.2　机械加工法

机械加工的主要目的是使涂层的收缩应力限制在局部地方，减少了涂层的应力积累，增大涂层与基体的结合面积，以提高涂层的粘接强度，并且使涂层中各层之间折叠，提高涂层本身的剪切强度。为使单个喷涂微粒与基体材料间获得必要的微观粘接，还必须在机械加工表面再采用喷砂和喷涂自粘接过渡层等粗化方法。

当喷涂层较厚、喷涂零件使用条件较苛刻以及涂层边缘要求有特别高的粘接强度时，采用大圆角半径机械加工预处理最为有效。这种方法特别适合于诸如轴类或圆筒状的零件，对于平面部件也可采用开槽处理，但不适合于表面形状不规则、材料硬度高而脆性大的零件。喷涂层较薄（75 μm 以下）时，喷涂表面一般不必进行宏观粗化。

机械加工粗化法包括车削、磨削和滚花等，应用较多的是车削。机械加工粗化喷涂面时，不能采用冷却液。

根据工件的形状及喷涂部位的不同，机械加工粗化可以分为以下几种情况。

1）车削螺纹　回转零件如轴类等，可以采用车削螺纹方法进行表面预处理，去掉损伤或疲劳层，同时预留喷涂层厚度。

在一般情况下，可以采用 90°的 V 形刀具，螺距为 0.5～0.6 mm 较为适宜。刀尖应磨成圆弧形，以免产生锋点切削。如不希望有深沟槽，进刀深度按标准螺纹深度的 50% 即可。对于很厚的涂层，使用螺距为 0.85～1.0 mm 的螺纹可以产生较强的黏结作用。螺纹形状和螺距是否准确对喷涂效果的影响并不太重要。为了使很厚的涂层具有非常强的粘接强度，可采用圆底沟槽。沟槽宽 1.1～1.3 mm，深约 0.6～0.8 mm，所用刀刃的倒角半径约 0.13 mm。沟槽之间的脊顶宽，柔性材料约为 0.38 mm，脆性材料约为 0.64 mm。在具有这种沟槽的表面上喷涂时，最初几次，喷枪应与喷涂表面成 45°左右的角度交替喷涂，以保证涂层能填满沟槽。

2）下切　下切是用车削或磨削的加工方法，将基体表面适当除去一定深度，为喷涂层提供一定厚度空间的操作。在机械零件的修复中常采用下切法。此外，为了防止涂层后加工时边缘翘起并获得均匀的厚度，同时可除去原工件加工硬化的表层、氧化膜、疲劳层及附着物。

下切的过渡均应平缓或成圆弧状，避免尖角过渡，在下切面的尽头，任何可能的地方均要留肩。但要注意下切会减小工件的横截面积，从而会影响到工件的抗拉强度和疲劳强度等结构性能，需认真分析后采用该方法。

3）平面开槽　对于基体存在棱边且需要喷涂与基体热膨胀系数差别较大的厚涂层时，建议采用棱边开槽的方法粗化，即在基体棱边切出等宽沟槽（如图 5.5-7 所示）。

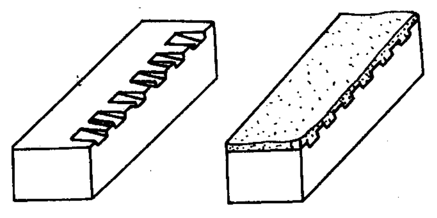


图 5.5-7　平面边缘开槽

开槽的主要作用是：①减少涂层的收缩应力；②增大涂层与基体的结合面积；③防止涂层在基体边缘处翘起，即分散应力增加抛锚效应。

对于硬度较高的基体或较厚的平面涂层还可以采用平面布钉方法（埋钉法）。布钉过程包括钻孔与攻螺纹，拧入与基体材料相近的无镀层平头螺钉，疏密根据具体情况而定。固定之后，再对螺钉与基体表面一起做粗化处理。

3.3　电拉毛

这种方法是把镍片或镍丝束做为电极，将工件作为另一电极，采用焊条电弧焊电源对工件表面进行轻微焊接，使工

件表面上溅射形成小的凹凸点。凸点高度可达0.1～0.75 mm，但在0.5 mm以下为宜。该方法可制备出相当粗糙的表面，可以提高涂层的结合强度。镍拉毛前，必须对工件表面进行脱脂和洗涤。

镍拉毛适用于工件硬度较高，而又不能采用喷砂或机械处理的工件表面上。此外，在镍拉毛粗化时由于形成了小的熔化放电斑点，将降低零件的耐疲劳性能。

3.4　喷涂自粘接过渡层

因为自粘接喷涂材料与基体之间有良好的结合强度，所形成的涂层表面又十分粗糙，所以常用它作为基件与工作涂层之间的过渡层。常用的自粘接喷涂材料有放热型的镍铝复合粉末和非放热型的钼等。

4　基体表面保护

大多数要喷涂的零件仅是局部面积，在喷涂面上进行喷砂时，不喷砂的部分应进行遮盖，以防止砂粒划伤或损害工件。常用的方法有胶带保护、化合物保护和机械保护，油孔、螺钉孔等可用石棉绳堵住。

4.1　胶带保护

这是一种能承受一般喷涂温度的压力敏感胶带，用不燃的玻璃布或铝箔涂以耐热胶制成。所用的胶在喷涂高温下，必须不流淌，不污染零件。这种方法适于零件形状复杂、制作夹具比较困难的部位，而且保护部位与喷涂部位在同一个表面上。当喷涂层比较厚时，在喷涂过程中要经常清理沉积在保护胶带上的涂层，以防止喷涂层在胶带上堆积，避免胶带去除时产生困难和涂层边缘的损坏。

4.2　化合物保护

保护化合物一般为流体状态，可以很方便地刷涂到不需喷涂的表面上，以防止喷涂层粘接。喷涂后可以用水或溶剂将其除掉。这类保护化合物种类很多，使用比较广泛的是水溶性甲基纤维素，其中加有其他耐热填料。这种保护涂料干燥后，保护膜完整，能耐喷涂射流的冲刷，对基体材料无腐蚀作用。适用于与喷涂层不在同一个平面上的部位。若保护部位与喷涂层在同一个表面，且喷涂层很薄时，也可以采用这种保护方法。但当喷涂层较厚时，如采用化合物保护，保护部位会逐渐堆积形成“涂层壳”。这个“涂层壳”与涂层连接在一起，很难分离。

4.3　机械保护

这种方法是根据零件形状制作夹具，把不需要喷涂的地方保护起来。制作夹具时应遵循下列原则。

1）保护夹具与被保护部位间应留有一定的间隙，一般为1.3～3.8 mm，以防止保护夹具与涂层粘接，在卸除夹具时，损坏涂层边缘。

2）在喷涂内径时，尽量不要因安装保护夹具使内径形成不通孔，否则喷涂时产生的粉尘不易排出而污染涂层，而且冷却效果差，容易产生喷涂过热。

3）夹具应具有一定的强度，以防止使用时变形。

4）夹具不应使用低熔点合金或金属和硬度很低的金属制作，以防止产生金属污染。

5　喷涂工艺选择原则

首先必须了解零件的工况条件、可能发生的失效类型，从而确定设计的涂层性能和选择的涂层材料类型，其次是在了解各种涂层方法特点及其适用范围的基础上，选择合适的喷涂方法，然后根据喷涂的有关国际标准或国家标准，或者根据一定的工艺试验确定合适的喷涂工艺参数，严格按照规定的工艺参数进行喷涂，并制定相应的喷涂工艺。因此，喷涂工艺的选择是一项极为重要和复杂的工作，一般应遵循下述原则。

1）工艺方法的可能性　例如，从零件的使用要求来讲，喷涂镍基自熔合金后再进行熔融处理是合适的，但由于某种原因（如零件受热变形、零件进行了电镀或涂有有机涂层的防护处理、有不能承受涂层熔融温度的零件等）这种工艺方法就不能采用。选择工艺方法时，还应考虑喷涂层的机械加工性能，根据零件的尺寸和形状考虑能否机械加工，采用哪种机械加工方法，以及加工成本等。

2）涂层应满足工况条件的要求　包括涂层在工作中所承受的应力或冲击力、工作温度、腐蚀介质和腐蚀环境、涂层与其他零件配合表面和连接表面的材料和润滑情况等。

3）涂层应具有优良的性能　包括零件涂层的表面状态、表面粗糙度，耐磨性能、摩擦性能、电性能、耐热和导热性能，涂层的粘接强度、孔隙率、硬度，涂层厚度和精加工性能等。

4）涂层与零件材质、性能的适应性　喷涂零件的尺寸和形状，喷涂部位的表面状态，零件的密度和质量，基体材料对温度的敏感性，基体材料的化学成分、硬度、线胀系数，零件中的应力状态，零件在热喷涂前是否进行了其他表面处理等。

5）经济上的合理性　经济上的合理性要综合考虑表面涂层的成本和工件投入使用后产生的经济效益。表面涂层的成本包括人工费用、涂层材料费用、设备和运输费用等。工件投入使用后产生的经济效益包括提高工件使用寿命、减少维修时间以及提高生产率和降低生产成本等。

每种喷涂方法各有优缺点及其适用范围。对一些不成熟或难于确定的工艺方案，往往需在实验室进行研究或做相应的模拟试验。并要针对具体情况进行分析，以获得技术上最佳的涂层方案和实施工艺。

由于热喷涂材料品种很多，应用范围广泛，在设计产品和修复零件时，如何正确选用热喷涂层，关系到以后使用时的成败。因此，要根据零件工作条件下涂层的性能、喷涂材料和基体材料的物理化学性质，认真评定，并结合涂层的应用技术，进行试验才能最后确定合适的喷涂工艺。

在喷涂完毕后，为了填补或消除涂层固有的缺陷，改善涂层性能，以及为了得到尺寸精确的涂层，对喷涂态涂层再进行后续加工处理，即涂层后处理。对于耐腐蚀涂层来说，涂层后处理更显得重要。涂层后处理种类和方法很多，需根据对涂层的具体要求和工件具体情况进行选择，涂层后处理方法主要有涂层后热处理、封孔处理、表面加工等。

6　涂层后热处理

涂层后热处理包括重熔处理和扩散热处理。

6.1　涂层的重熔处理

涂层重熔处理是针对自熔剂合金喷涂层而言。根据不同的加热方式，涂层重熔可分为火焰重熔、炉内重熔、感应加热重熔和激光重熔等方法。常用的经济简便的熔融方法是氧乙炔火焰重熔，炉内加热的优点是加热温度和气氛容易控制，零件加热均匀，冷却速度也容易调节，但费用较高。用这些方法对涂层重熔的目的、以及在重熔过程中产生物理化学变化的原理是一致的，但作用的热源不同，在工艺上各有特点。

（1）火焰重熔

熔融技术根据零件尺寸、形状、基体材料成分和涂层等的不同而有很大的变化。但在熔融操作时必须注意下列几



点。

1）在加温到熔融状态之前应防止过多的热量集中。喷涂状态的涂层具有拉应力，如果火焰立即接近涂层表面，而且停留在一个地方，涂层比基体膨胀得快，在熔融之前，涂层与基体的结合就可能破坏。如果涂层在基体上是松散的，由于局部加热造成的基体氧化会阻止涂层对基体的"润湿"作用，使涂层不能熔融到基体上。因此，在熔融前，应首先进行预热。预热时，火焰枪应离工件 100～125 mm，并且在整个涂层表面均匀移动。预热温度约为 300～540℃。

2）确保基体材料充分加热，使基体材料的温度接近涂层的熔点。否则，基体没有完全膨胀，在冷却时，基体的收缩小于涂层的收缩，就会使涂层出现裂纹。

3）应使用中性焰或微还原性火焰（碳化焰）。对于镍基和铁基合金，氧气和乙炔的流量比应为 3:4，采用中性焰加热；对于钴基合金，乙炔的比例可以稍高一些，即微碳化焰。

4）熔融时应使用"软"火焰。高速火焰可引起表面熔化不均匀，火焰速度太高也不经济。

5）防止过热。过热会引起自熔剂合金汽化或流淌。操作过程中，熔融状态比较容易判别，因为当达到熔融温度时，涂层表面会出现玻璃状闪亮（即"镜面反光"）后，火焰可逐步移开。但当熔烧厚涂层或形状不规则的零件时，应特别注意防止过热。

6）零件在预热后应立即进行熔融处理，熔融时，熔炬喷嘴与零件的距离以不超过 38 mm 为宜。操作应从喷涂层的边缘或顶端大约 25 mm 的基体材料处开始。如果零件是旋转着的，熔炬只需进行横向移动。如果零件是固定的，火焰应缓慢移动。火焰的中心应始终保持在熔融部分的前面。

（2）炉内重熔

将工件置于加热炉内，由炉温加热使涂层重熔。炉内重熔提供了控制加热、冷却和气氛的优点，更适合于平板组件、不规则外形的工件、很薄的涂层和大批量工件。因为加热和冷却可以精确控制，由膨胀引起的涂层裂纹倾向可减至最少。炉内重熔对温度控制要求精确，温度差在 ±3℃以内，而且要求有干燥的氢气、氩气或真空炉内气氛，因此不如火焰重熔使用普遍。

（3）感应加热重熔

通过高频感应加热或中频感应加热，利用工件和涂层中产生的感应电流来加热、熔化涂层。该方法重熔的生产效率高，费用低，易实现机械化操作。针对涂层的厚薄，通过调整感应的频率，可控制熔透深度，获得满意的重熔效果，而且可以在工件不预热的情况下使涂层重熔。通过感应器的设计，可对圆柱形外表面涂层、平面涂层、内孔表面涂层和其他特殊形状的涂层进行重熔处理。现已用于柱塞、阀杆、输送辊、耐火材料模具芯棒等零件的涂层重熔。

（4）激光重熔

激光的能量密度大，可作为重熔的热源。激光重熔对工件基体的热影响小，工件变形小，能获得性能优异的重熔层。

6.2　扩散处理

扩散处理是表面合金化热处理。在一定的热处理工艺条件下，涂层金属向基材扩散，在界面上形成表面合金化的扩散层组织，提高了涂层的结合强度，同时通过热处理提高了涂层的完整性，改善了涂层的致密性、延展性、耐腐蚀性、抗氧化性以及涂层的强度。

最典型的应用例是喷铝涂层扩散处理。钢铁件喷铝之后（Al 的纯度需在 99.0%以上），涂覆含 Al 的煤焦油封孔剂或水玻璃等保护剂，以防止涂层氧化。工件在 600～800℃时入炉，在 900～1 000℃保温 1 h，随炉冷却至 300～400℃，出炉空冷。经这样处理后，0.25～0.5 mm 铝涂层可以产生 Al 和 Fe 的相互扩散，生成 Al-Fe 扩散合金层。渗铝层能防止高达 900℃的热空气对工件的氧化。

7　封孔处理

热喷涂涂层的孔隙率可以从小于 1% 到大于 15%，孔隙有连贯和不连贯的，有的涂层孔隙互相连接并且从表面延伸到基体。封孔作为一种后处理方法，可以填充这种孔隙。

涂层封孔作用有以下几个方面：

1）防止或阻止腐蚀介质浸入到基材表面；
2）延长锌、铝及合金涂层的防护寿命；
3）用于密封的涂层防止液体和压力泄漏；
4）防止污染或研磨屑碎片进入涂层；
5）保持陶瓷涂层的绝缘性能。

7.1　封孔剂

封孔剂为封闭涂层孔隙的材料，对封孔剂的要求有以下几个方面：

1）有足够的渗透性；
2）耐化学或溶剂的作用；
3）在涂层上抗机械作用；
4）在使用温度下性能稳定；
5）不降低涂层和基材的性能；
6）用于接触食品时无毒；
7）使用安全。

封孔剂按其形成机理分类，有非干燥型、空气干燥型、烘烤型等，类别及材料列于表 5.5-1。

表 5.5-1　封孔剂及材料

类别	封孔剂材料
干燥型	1）石蜡；2）油；3）油脂
空气干燥型	1）油漆、氯化橡胶；2）空气干燥型酚醛、环氧酚醛；3）乙烯基树脂；4）聚酯；5）硅树脂；6）亚麻子油；7）煤焦油；8）聚氨酯
烘烤型	1）烘烤型酚醛；2）环氧酚醛；3）环氧树脂；4）聚酯；5）聚酰胺树脂
催化型	1）环氧树脂；2）聚酯；3）聚氨酯
其他	1）硅酸钠；2）乙基硅酸钠；3）厌氧丙烯酸酯

7.2　封孔剂的选择

用低黏性的封孔剂来提高钢铁件喷涂锌、铝及其合金涂层的防腐蚀性能。可选用的封孔剂主要有，乙烯基树脂、酚醛、改进型环氧酚醛或聚氨酯树脂。在热喷涂后，涂层用蚀洗涂料（通常是磷酸）作预处理，形成一种复合的磷酸盐化合物薄膜，这种薄膜有助于封孔剂的粘接。用片状铝粉掺入封孔剂，可改善封孔剂的作用，铝渗入涂层孔隙并阻止水的渗入。

环氧树脂、环氧酚醛和硅树脂可用耐腐蚀涂层的封闭，在允许的使用温度下保持耐蚀性能。煤焦油环氧树脂可用于浸渍在淡水或海水中的涂层。

对于高温、氧化性气氛，用铝作填料的硅树脂封孔剂，使用温度可高达 480℃。含有铝的煤焦油封孔剂可用以密封



在870～980℃温度下工作的铝和镍铬合金涂层。

石蜡是一种普遍使用的金属涂层的封孔剂，在低的工作温度下用于防止液体的渗入并提供润滑性。能耐盐水和淡水以及大多数的酸和碱，常用于食品和化学工业中机械零件上金属涂层的封孔和润滑。但石蜡不耐碳氢化合物和其他有机溶剂，不能用于使用油和油脂润滑的涂层。

酚醛树脂溶液是广泛应用的封孔剂。改变成分可以空气干燥和烘烤方式使用，使用温度为150～260℃。当树脂固化时，具有良好的耐有机溶剂和弱酸的能力。通常烘烤过的比空气干燥的有更好的保护性能。

催化型的环氧树脂和聚酯树脂作封孔剂，可用于密封大面积或不能烘烤的涂层，催化剂应与喷涂的金属和使用环境相适应。

低黏度丙烯酸酯封孔剂用厌氧反应固化，它具有不用真空而有渗透性的优点，在孔隙中时就硬化并失去氧，适合于密封高压液体环境的涂层。

通常，封孔剂在喷涂之后机械加工之前加，但对某些应用，在机械加工后再进行封孔处理，因为涂层含有一些互不相通的未延伸到表面的气孔，经机械加工后可能敞开了。

由于封孔剂种类多，选择使用时应经过一定的试验，以获得良好的封孔和使用效果。

8 表面加工

喷涂完毕后，喷涂态涂层的尺寸并不准确，表面也是粗糙的，在要求涂层几何尺寸精确和有表面粗糙度要求的情况下，只有通过精加工达到。精加工通常采用机械切削或（和）磨削方法。

8.1 机械加工

（1）涂层机械加工特点

对涂层的机械加工与普通整体材料的加工不完全相同，由于涂层组织的特殊性，因此对涂层的机械加工具有如下特点。

1）涂层结合强度有限，尤其在边缘处又是薄弱部位不能承受过大的切削应力，易因机械加工不当造成涂层剥离或单个颗粒脱出。

2）一般涂层韧性小，脆性大，不易切削。

3）耐磨涂层硬度高（某些涂层还含有硬质颗粒），导热性差。刀具容易磨损，刃口温度高。

4）涂层一般较薄，加工余量不大，如加工不慎易造成尺寸超差。

由于以上特点，机加工时要特别注意选择合适的加工方法，适宜的刀具材料和刀具几何参数，确定正确的加工工序和工艺，使用适宜的切削液等。

（2）切削加工

在热喷涂技术推广应用过程中，为了解决涂层加工难题，陆续开发出了一系列新的切削刀具，取得了很好的加工效果。目前切削刀具材料大致分三类，即硬质合金刀具、陶瓷刀具和立方氮化硼刀具。常用的仍是硬质合金刀具。

硬质合金刀具按其化学成分及使用性能分为四类，即钨钴类（YG）、钨钛钴类（YT）、添加碳化钽（铌）类（YW、YA）和碳化钛基类（YN）。对于硬度高的喷涂层加工，宜选用添加碳化钽（铌）类的细晶粒合金刀具。

陶瓷刀具分为普通陶瓷刀具和组合陶瓷刀具。普通陶瓷刀具是以氧化铝为主要成分在高温下烧结而成。组合陶瓷刀具是在普通氧化铝陶瓷中加入一定量的碳化物（一般为TiC）在高温高压下烧结而成。组合陶瓷刀具的密度、硬度、抗弯强度、抗冲击韧度都高于普通陶瓷刀具，可用于涂层加工。

立方氮化硼刀具是由六方氮化硼在高温高压下加入催化剂转变而成，其特点是有极高的硬度和极好的耐磨性，同时摩擦系数低，热稳定性及导热性好。由于该刀具有一系列优点可用于加工硬度高的喷焊层。

8.2 涂层磨削加工

涂层要加工到精确的尺寸和低的粗造度，以及对硬脆的陶瓷涂层加工，磨削是惟一切实可行的方法。

对涂层磨削加工时，要注意与磨削同种材料的锻造或铸造件是有很大差别的。过大的磨削压力会造成涂层表面颗粒的剥落，甚至造成涂层裂纹。由于涂层与基体之间存在界面，导热性较差，磨削时应有足够的冷却介质。磨削加工关键在砂轮和磨削工艺参数的选择。

选择砂轮应考虑到涂层的种类、涂层的硬度和结构；工件大小、磨削量和表面粗糙度要求；磨床的类型、状态和容量等因素。

砂轮选择的原则有以下几个方面。

1）尽可能使用最锐利的砂轮，使之切削快，不致过热。碳化硅砂轮在磨削过程中呈现出新的锐利切削刃，能获得较细的磨削面。金刚石砂轮具有耐久性，能干净地磨削各种硬质合金、金属、陶瓷和金属陶瓷。氧化铝仅用于磨削某些合金钢。

2）选择砂轮的结构与硬度级别。满足所需的磨削的效果。当使用轻的磨削压力或要求达到较高的磨削速度时，宜采用较软级别的砂轮，使接触面积大；当使用重的磨削压力或要求较低的粗糙度时，应采用较硬级别的砂轮。

3）选择最适合的粘接剂类型。粘接剂类型有陶瓷粘接剂和热固性树脂粘接剂。对于金属涂层一般采用陶瓷粘接剂。可以提高磨削速度和达到精确的配合公差，而且不受水、酸、油和温度变化的影响。对陶瓷涂层一般选用树脂粘接剂，用于快速磨削和产生低的表面粗糙。

4）选择适宜的砂轮磨料粒度，要加工出较低粗糙度应选用砂粒较细的砂轮。粗磨可采用595～280 μm（30～60目）粒度，精磨采用280～125 μm（60～120目）粒度。

重视砂轮安装也很重要，因为磨削压力稍微不均匀就会造成尺寸公差不精确、粗糙度大，而且可能损伤涂层。

磨削工艺主要在于确定磨削参数。砂轮速度对生产效率和粗糙度都有影响，较低的速度使砂轮显得较软，而高的速度将使同样的砂轮显得较硬。用改变工件速度的方法也可以改变砂轮的磨削作用。增加工件温度，砂轮将变得有更强的磨削性。慢慢的横向移动工件，会改善表面粗糙度。对于低功率的机床，要高速磨削硬质涂层时宜使用较窄的砂轮。

在任何情况下尽可能湿磨，湿磨可降低表面粗糙度而不致损伤涂层。对于涂层磨削加工，要定期修整砂轮，并执行正确的修整工艺。

8.3 涂层砂带磨削和抛光

金属和陶瓷涂层可以用涂有磨粒的砂带进行磨削和抛光。磨粒砂带用于改善在前道加工后的表面状况，可用来完成对涂层表面精整加工。其优点是磨削时不会过热，不需要修整，磨损后可以迅速更换，加工费用低。

采用砂带磨削和抛光时，工件装夹或固定在车床上，工件在砂带下面作横向移动或旋转，砂带的速度一般为30～50 m/s。工件的速度范围为0.13～1.0 m/s，这取决于工件的尺寸、涂层及磨粒的种类与粒度。采用高速磨削宜用粗砂带，用于改善表面粗糙度宜用细砂带。

编写：李长久（西安交通大学）

第 6 章　涂层组织结构与物理及力学性能

热喷涂涂层是由高温高速熔滴依次撞击基体或已形成的涂层表面，经过粒子的横向流动并急速凝固冷却，不断堆积而形成的，因此涂层具有层状结构的特征。由于喷涂过程中每个喷涂粒子的扁平化过程和凝固冷却过程可以认为是相互独立的，因此涂层的结构特征基本上取决于涂层中单个扁平粒子的显微组织和扁平粒子之间的结合状态。由于熔融粒子碰撞表面后从高温到完全凝固时的冷却速度很高，因此单个扁平粒子通常具有急冷组织的特点，如晶粒细小，存在过饱和固溶，出现准稳相和非晶相等。

由于喷涂方法本身的特点，在涂层的内部不可避免地存在孔隙。图 5.6-1 是喷涂态 Al_2O_3 涂层电镀铜后的组织照片，其中的白色条带为镀入涂层孔隙中的铜，铜的分布表征了涂层中“孔隙”的结构特征。由图可见，涂层具有层状结构，并且涂层层间存在大量的未结合界面。定量研究表明，只有不到 1/3 的层间界面存在真实结合，而其余部分并未真正结合在一起，这些未结合区域构成了涂层孔隙的一部分。这种孔隙的存在对涂层的许多物理、力学性能有很大影响，使涂层性能大大低于相应块材。

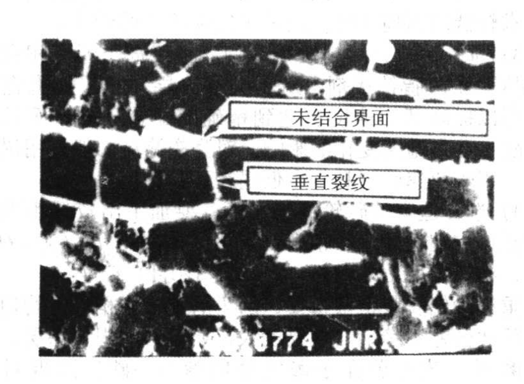


图 5.6-1　等离子喷涂氧化铝涂层电镀铜后的组织结构

1　涂层急冷组织结构特征

热喷涂涂层是由高温急冷下来的粒子组成，熔融粒子在与沉积表面接触碰撞直至完全凝固时的冷却速度很高，陶瓷粒子为 $10^4 \sim 10^6$ K/s，金属粒子为 $10^6 \sim 10^8$ K/s 甚至更高。这使得沉积的扁平粒子经常是由准稳晶体结构的超细晶粒组成。例如热喷涂氧化铝涂层就主要由准稳的 γ 相组成，而不是稳定的 α 相。一般认为氧化铝涂层中存在的 α 相不是经形核后产生的，而是由未完全熔化粒子保留下来的。

当冷却速度极大时，在熔点和玻璃态转变温度之间来不及形核，从而形成非晶相。如等离子喷涂的 $ZrSiO_4$ 涂层是由 SiO_2 玻璃相上分布的超细四方相 ZrO_2 组成的（图 5.6-2）。

涂层中晶粒的尺寸和形状由形核率和晶核的长大速度决定。在扁平粒子的表面，由于过冷度大，形核速度快，晶粒沿热流相反的方向生长为柱状晶（如图 5.6-3 所示）。晶粒快速长大导致热容迅速变化、温度升高，从而抑制进一步形核。但当晶粒长大的速度相对较小时，而熔滴的过冷度大，则有利于进一步形核，从而形成细的等轴晶。图 5.6-3 中扁平粒子的上部是 YSZ 扁平粒子中的等轴晶，由于结合层处有孔隙存在，因此附近区域的冷却速度相对较小，从而形成等轴晶。

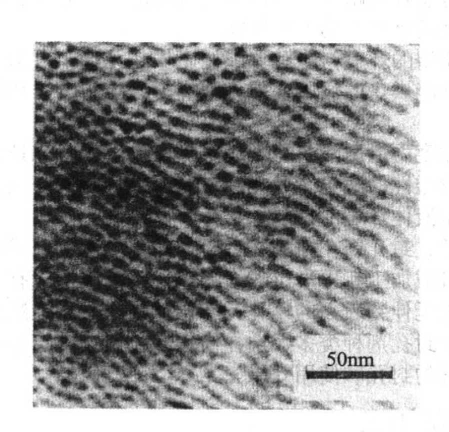


图 5.6-2　等离子喷涂 $ZrSiO_4$ 涂层（超细四方晶 ZrO_2 分散在玻璃态基体上）

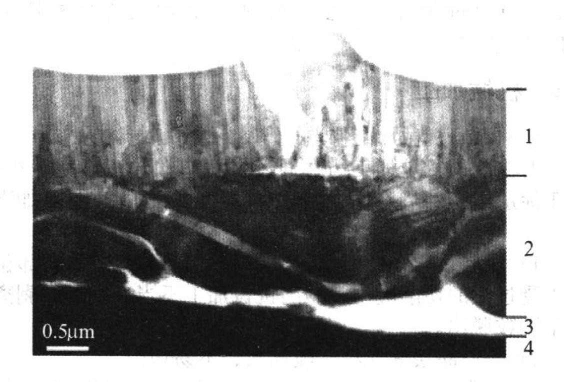


图 5.6-3　YSZ 扁平粒子中的等轴晶和柱状晶

1—YSZ 扁平粒子；2—结合底层；3—孔隙；4—不锈钢

2　涂层中的孔隙特征

当高速熔融粒子碰撞到已形成的涂层表面时，由于对粗糙表面的不完全填充及与粒子之间的不完全结合，不可避免地在涂层中产生孔隙。因喷涂方法和工艺条件不同，一般涂层中的孔隙率从百分之几到百分之十几。通常认为提高粒子的温度和速度有利于降低涂层的孔隙率。

涂层中的孔隙一般由尺寸数微米至数十微米的大孔隙和亚微米级的小孔隙构成。与粉末冶金等常规工艺制备的材料内的近球形的孔隙不同，涂层中的孔隙多呈透镜状。除了较大尺寸的孔隙外，涂层中的孔隙主要由未结合区域构成。对于陶瓷材料涂层，单个粒子内的垂直裂纹也构成孔隙的一部分。

较大尺寸的孔隙包括由于熔融液滴在基体或已形成的涂层表面的不完全填充和浸润而形成的大孔隙及与未完全熔化粒子不充分扁平化形成的边界处孔隙。此类孔隙在空间三维分布，形状类似多孔材料中的孔隙。

涂层层间未结合区域是由于气体卷入、沉积表面的低温状态和熔滴与沉积表面之间接触时间短所致。此类孔隙的空



间分布是二维的，在垂直涂层方向只有亚微米大小，另外两个方向的尺寸和扁平粒子相当。扁平粒子与沉积表面之间的剪切力将影响层间未结合区域的形状。

由氧化铝涂层电镀铜后的组织照片（图 5.6-1）可见，陶瓷涂层中的垂直裂纹大部分贯穿扁平粒子。此类裂纹是由于粒子冷却过程中的急冷所致。由于单个熔滴的冷却和凝固相对独立，前一熔滴已经凝固冷却后，后续熔滴才到。因此每颗熔滴几乎是在没有其他熔滴的干扰下完成扁平和凝固的。粒子在冷却过程中产生收缩，而收缩受到低温基体表面的拘束，从而在扁平粒子内部出现较大的热应力。在脆性材料的涂层中，特别是陶瓷涂层中，只有通过开裂的方式释放应力，因此出现了大量的垂直裂纹。垂直裂纹的空间分布是二维的，但与涂层层间未结合区域不同在于这种裂纹在平行涂层方向只有亚微米级尺度，而另外两个方向一个与扁平粒子厚度相当，另一个由涂层内部复杂的裂纹网络决定，一般为十微米到几十微米左右。在金属涂层中，热应力可以通过塑变、蠕变等方式释放，所以涂层中基本没有垂直裂纹。

前面从形状上讨论了涂层中孔隙的特征。根据孔隙是否直接接触外部介质，还可以将涂层中的孔隙分为开口孔隙和封闭孔隙。

涂层内孔隙的存在，在某些应用条件下，例如对于油润滑条件下的耐磨涂层、高温下使用的热障涂层等，对提高涂层的使用性能是有益的。而对于腐蚀环境或高温下的涂层，由于孔隙的存在，腐蚀介质将通过孔隙到达涂层与基体的界面，从而引起基体的腐蚀，严重时甚至会造成涂层的剥落。因此，涂层特别是陶瓷涂层，在此类环境下使用时，应喷涂具有耐腐蚀或抗高温氧化的过渡层或经合理封孔后使用。

3 涂层的密度与孔隙率

涂层中不可避免地存在孔隙，因此涂层至少由两部分组成：孔隙和相应的块材。而涂层的密度和孔隙率是相联系的。涂层中的孔隙在某些应用条件下对提高其性能是有益的，而有时却会降低涂层的性能。因此，涂层密度和孔隙率是涂层质量的重要指标之一。

涂层密度一般通过直接称重法测定。在如图 5.6-4 所示的中部凹陷的圆柱面上制备涂层，磨削加工去除涂层突出的部分，之后精加工使其形成圆柱形，用天平准确称量精加工后的圆柱试样重量，并计算出基体体积和涂层体积，按下式得到涂层的密度。

$$\rho_c = \frac{G - \rho_s V_s}{V_c} \tag{5.6-1}$$

式中，ρ_c 为涂层密度，g/cm^3；ρ_s 为基体材料密度，g/cm^3；G 为试样重量，g；V_c 为涂层体积，cm^3；V_s 为基体体积，cm^3。

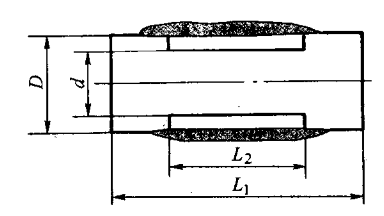


图 5.6-4 直接称重法测量涂层密度的试样

喷涂工艺参数对涂层密度的影响很大。涂层密度越接近相应块材的实际密度，则表明涂层中的孔隙和氧化物夹杂越少，涂层越致密。

测定涂层孔隙率的方法很多，如浮力法、上面所述的直接称重法、金相检查法、水银注入法等。下面仅介绍常用的水银注入法。水银注入法（MIP），是通过商用的水银注入孔隙仪进行测量。首先排空涂层孔隙中的气体，之后将涂层浸渗到低压的水银中。之后向水银加压，根据压入水银的体积和压力，及水银的表面张力和预先假定的润湿角与孔隙直径的关系，可以得到涂层的孔隙率及涂层中的孔隙尺寸分布。

4 涂层与基体的结合强度

热喷涂涂层技术与其他涂层技术同样，涂层与基体的结合对于涂层的使用极为重要，因为无论涂层本身的特性如何优越，只要使用过程中因结合不良发生脱落现象，则涂层的性能就无法利用。

热喷涂涂层与基体的结合一般主要以机械结合为主，但在低熔点金属表面喷涂高熔点材料时，如在铁基金属表面喷涂 Mo 涂层时，Mo 粒子会引起 Fe 基体表面的局部熔化，在熔融界面形成固溶体或金属间化合物，从而形成冶金结合，当在超音速火焰喷涂条件下的液固两相高速粒子碰撞基体表面时，也会因高的碰撞压力产生局部有效的物理结合，提高结合强度。

因此，涂层与基体的结合受到许多因素的影响，主要的因素有基体材料的种类，表面状态，包括清洁程度与表面粗糙度，基体的预热温度，喷涂方法，喷涂材料及其与基体材料的组合，粒子的速度与温度，喷涂距离等。

一般，基体表面的预处理对于涂层与基体的结合极其重要，清洁的表面有利于涂层材料原子与基体材料原子的直接接触，获得良好的物理结合，而合适的表面粗糙度可提高涂层与基体的机械咬合效应。通常采用喷砂对基体表面进行粗化处理提高表面粗糙度，等离子涂层的结合强度随表面粗糙度的增加而增加。

由于物体在空气中长时间放置，引起表面的污染与氧化膜的增厚，特别是当湿度较高时，喷砂后不及时喷涂将会引起涂层结合强度的下降。但当喷涂 Mo 时，由于涂层粒子与铁基体的结合主要以冶金结合为主，喷砂后的放置时间对涂层的结合强度影响小。

基体表面预热可以去除表面物理吸附的水分，有利于粒子与基体的直接接触，产生有效的机械结合效应，从而提高结合强度。当在大气气氛中提高预热温度时，表面形成的氧化物有利于提高氧化物陶瓷涂层的结合强度。当预热温度高到可以使熔融粒子碰撞到基体表面时可以实现局部融化的条件，可以产生局部冶金结合，获得高结合强度。

粒子速度的提高可以增加其碰撞基体时的最大碰撞压力，促使粒子与基体的紧密接触，提高结合强度。与粉末火焰喷涂相比，电弧喷涂时粒子的速度高且温度高，结合强度也相应高。

研究表明当粒子处于完全熔化状态时，只要碰撞过程中基体不发生熔化，随粒子速度的增加结合强度将增加，但由于结合完全依赖于机械咬合，即使是在超音速火焰喷涂条件下，结合强度最高为 40 ~ 60 MPa。Pawblowski 在其专著《热喷涂科学与应用》中收集了大量的关于各种材料热喷涂层结合强度的测试数据，表明以机械结合为主的涂层其结合强度很难超过 60 MPa，尽管还需要通过理论模型的建立来解释为什么。

在高速火焰喷涂 WC-Co 硬质合金时，由于可以产生一定的物理结合效应，即使在抛光基体表面涂层也呈现一定的结合强度，如图 5.6-5 随表面粗糙度的增加，由于物理结合与机械结合的协同效应，结合强度显著增加，超过测试用粘接剂本身的强度。而对于完全熔化的合金颗粒，在超音速火



焰喷涂的高速度下，由于机械结合为主要的结合机制，只有在表面粗糙度达到一定值以上时，涂层才呈现一定的结合强度，而随粗糙度增加，但如图 5.6-6 所示似乎表现出如前所述的一定的极限强度。

喷涂过程中，在一定的喷涂距离后，粒子的速度与温度随距离的增加而下降，因此，一般涂层的结合强度随喷涂距离的增加而减小。但在近距离喷涂时由于热源对基体的热作用等，会引起结合强度的下降。

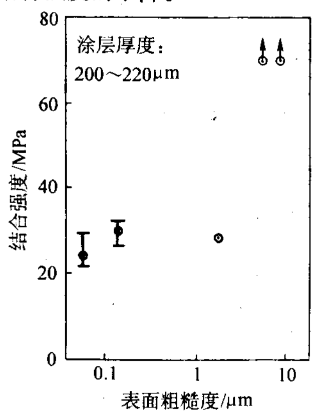


图 5.6-5　基体粗糙度对 WC-Co 涂层结合强度的影响

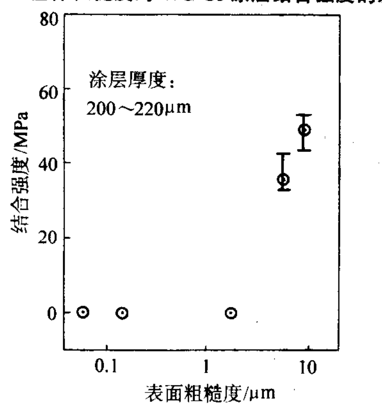


图 5.6-6　基体粗糙度对完全熔化镍基合金涂层结合强度的影响

因此，从工艺角度控制涂层结合强度时，必须严格控制获得一定的表面粗糙度，同时，保证合适的粒子温度。在有可能的条件下，适当对基体的预热可以提高结合强度。

涂层与基体之间的结合强度可参见 ASTM C633 标准，用粘接拉伸法进行测量。

5　涂层的硬度与显微硬度

硬度是表征材料在外载作用下抵抗变形的能力，表示材料软硬程度的一种性能。经常通过涂层的显微硬度来表征涂层的质量，并且将其作为优化涂层工艺参数的主要指标。由于涂层具有层状结构特征，因此涂层的性能呈现各向异性，涂层的硬度也不例外，截面测量的硬度大于表面硬度。因为布氏硬度适用于厚度较大（>1 mm）且面积较大的试样。因此一般采用维氏硬度表征涂层的硬度。在测量硬度时，首先要将试样的表面进行磨削和抛光处理，在涂层的表面测量硬度。但是当涂层的厚度比维氏硬度试验的压痕深度大数十倍时，也可以在涂层的截面上测量硬度。

测量涂层维氏硬度时有两个参量：试验载荷和加载时间。维氏硬度试验的压头是两对面夹角为 136°的金刚石四棱锥体，试验载荷为 0.1～50 N。当试验载荷为 0.1 N 时，所测量的是涂层的微观硬度；当试验载荷比较大时，如 5 N、10 N 等，所测量的是涂层整体的硬度。由于试验载荷对维氏硬度值影响很大，所以在给出维氏硬度时，需要明确指出测量时的试验载荷。

由于洛氏硬度试验所用的载荷大，压入深度大，因此可以用来测量厚度较大的金属涂层。与维氏硬度不同，洛氏硬度是以测量压痕深度来表示涂层的硬度值。压痕深度越大，硬度值越低，反之则越高。根据待测材料的不同，可以选择不同的压头（金刚石压头或是小钢球压头）和不同的试验载荷，组合成几种不同的洛氏硬度标尺，以字母 A、B、C……等表示。用不同标尺测定的洛氏硬度符号在 HR 后面加标尺字母表示。例如，HRB 的压头是钢球，对应的试验力为 980 N，而 HRC 的压头是金刚石圆锥，对应的试验力是 1 471 N，所以相对于 HRC 而言，HRB 用来测量较软的材料。

由于热喷涂方法本身的特点，热喷涂涂层内不可避免地存在孔隙，孔隙的存在对涂层的性能影响很大。一般孔隙率越高，硬度越低，数据越分散。

在热喷涂涂层中，碳化物系硬质合金和氧化物陶瓷涂层的硬度最高。研究表明当试验力为 3 N 时，碳化钨金属陶瓷涂层的维氏硬度大于 1 000，而超音速喷涂碳化钨金属陶瓷涂层的硬度可达 1 200～1 300。

图 5.6-7 是喷涂中常用的氧化物陶瓷涂层的硬度。由图可见，Cr_2O_3 是氧化物陶瓷涂层中硬度最高的。

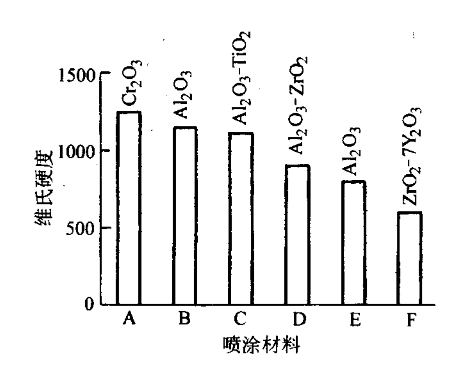


图 5.6-7　几种氧化物涂层的硬度（B 为爆燃喷涂，其余为大气等离子喷涂）

在金属涂层中 Mo 的硬度最高，不同的喷涂条件下，Mo 涂层的硬度 HV_2 介于 800～1 700 之间。另外，硬度较大的合金涂层一般用作表面涂层，而韧性较大的涂层用作结合涂层。

6　涂层的弹性模量、强度与断裂韧度

6.1　涂层的弹性模量

材料的弹性模量是材料的固有特性。而涂层孔隙的存在影响涂层的弹性模量，使之低于相应块材的弹性模量。对于近球形孔隙的多孔材料，其弹性模量服从经验关系式

$$E = E_0 \exp(-bP) \qquad (5.6\text{-}2)$$

式中，P 为孔隙率；b 为常数；E_0 为孔隙率为零的相应块材的弹性模量。

上述经验关系式较好地描述有球形孔隙材料的孔隙率与弹性模量的关系。由于材料的弹性模量不仅受到孔隙率的影响，还与孔隙的形状有关。而涂层中的孔隙具有二维特征，所以上述关系式不能准确预测涂层的弹性模量。例如采用 $b=3$ 的经验值，并假定 YSZ 涂层的孔隙率为 7%，通过上式得到涂层的弹性模量应为 164 GPa，而试验测得 YSZ 涂层的弹性模量只有 48 GPa，可见预测值远高于试验测量值。

涂层的形成过程决定了涂层具有层状结构，而涂层特有的微观结构决定了涂层弹性模量的各向异性。平行涂层方向的弹性模量大于垂直涂层方向的弹性模量。这种差异在陶瓷涂层中比在金属涂层中更为明显。对垂直涂层方向的弹性模量，西安



笔者等基于理想涂层的层状结构模型，建立了弹性模量与层状结构之间的理论关系。

$$\frac{E}{E_0} = \alpha\ [1 + 2\pi\ (\frac{a}{\delta})^4 \beta^2 f\ (\beta)]^{-1} \tag{5.6-3}$$

式中，E、E_0 为垂直涂层方向的弹性模量和相应块材的弹性模量；δ 为扁平粒子的平均厚度；a 为层间结合区域的半径；$\beta = (\pi/8\alpha)^{1/2}$，$\alpha$ 为涂层的平均层间结合率（涂层层间已结合区域的面积与涂层层间表观面积之比）；$f\ (\beta)$ 为关于 β 的函数。

当涂层平均层间结合率大于 40%时，上述方程简化为 $E/E_0 = \alpha$，即涂层的相对弹性模量与层间结合率成正比。由于涂层层间已结合区域的面积远低于涂层的表观面积，因此涂层的弹性模量远低于相应块材的弹性模量。例如等离子喷涂 YSZ 涂层的弹性模量为 48 GPa，而其相应块材的弹性模量约为200 GPa，可见 YSZ 涂层的弹性模量约为块材的四分之一，这一比值与涂层层间结合率一致。

弹性模量的测量可以用三点弯曲、四点弯曲、压入法和超声波法等。

6.2　涂层的强度

涂层的强度包括粘接强度和内聚强度。粘接强度是涂层与基体之间的结合强度，而内聚强度是涂层本身的强度。涂层的粘接强度在第 4 节中已有详细的介绍，下面仅介绍涂层的内聚强度。

涂层的内聚强度与下列因素有关：

1) 涂层的相成分和化学成分，以及涂层内的残余应力；涂层中晶粒的尺寸；

2) 涂层的孔隙率，孔隙率越小，则涂层的内聚强度越高；

3) 涂层中扁平粒子之间的连接强度；

4) 涂层结构的均匀性，均匀性越高，则涂层的内聚强度越高。

测量涂层内聚强度的方法与测量涂层结合强度的方法相同，只是测量涂层的结合强度时，断裂发生在涂层与基体之间，而涂层的内聚强度是断裂在涂层内部。

6.3　涂层的断裂韧度

磨损、腐蚀和断裂是机件的三种主要失效形式，其中以断裂的危害最大。反映材料抵抗裂纹失稳扩展的性能指标是断裂韧度。断裂位置在涂层层间的是涂层的内聚断裂韧度，而断裂发生在涂层与基体的界面称为涂层的粘接断裂韧度。涂层材料的断裂韧度远低于相应块材的断裂韧度。例如氧化铝涂层的内聚断裂韧度只有 12 ~ 27 J/m²，而相应块材的断裂韧度为 40 ~ 90 J/m²；低碳钢涂层的内聚断裂韧度为 400 J/m²，相应块材的断裂韧度为 60 000 J/m²。涂层的断裂韧度低是由涂层的层状结构决定的。由于涂层层间的结合有限，因此涂层的层间是除涂层/基体之外最薄弱的部位。

陶瓷涂层的内聚断裂韧度与涂层层间平均结合率的关系表示为

$$K_{\mathrm{Ic}} = 2C_{\mathrm{p}}\gamma_{\mathrm{e}}\alpha \tag{5.6-4}$$

式中，C_p 是断裂路径相关系数，其数值大小由涂层中扁平粒子的平直度决定。当涂层一般由充分扁平化的粒子构成时，所以 $C_p \approx 1$；γ_e 是有效表面能，α 是涂层的平均层间结合率。根据对氧化铝涂层的断裂韧度与层状结构的研究发现，上述模型很好地表征了涂层层状结构与涂层断裂韧度之间的关系。

目前文献报导通过以下几种方法来研究涂层的断裂韧度：压入法、双扭法（DT）、单边缺口试样的三点弯曲或四点弯曲（SEN）、双悬臂梁法（DCB）。其中双悬臂梁法是最常用的一种方法。

双悬臂梁法测量涂层的断裂韧度基于下列公式：

$$K_{\mathrm{Ic}} = \frac{F_{\mathrm{c}}^2}{2B} \times \frac{\partial C}{\partial a} \tag{5.6-5}$$

式中，F_c 是临界断裂载荷；B 是试样的宽度；C 是加载点处的柔度（位移与载荷之比）；a 是裂纹的长度。但是 McPherson 等人的研究表明 DCB 试样的柔度相对于裂纹长度是非线性变化的，所以测量涂层的断裂韧度时需要知道断裂时的裂纹长度。裂纹长度不同则断裂韧度不同。因此通过 DCB 试样，相同的涂层难以得到相同的断裂韧度。

Mostovoy 提出 CDCB 试样，通过试样的设计使得涂层的断裂韧度只与断裂时的临界载荷有关。为了便于加工，将曲边梁改为直线边，得到顶端收缩的双悬臂梁试样，简称 TDCB 试样（图 5.6-8，虚线）。等离子喷涂氧化铝涂层的断裂韧度的测量结果与文献结果的比较，表明 TDCB 试样适于测量涂层的断裂韧度。

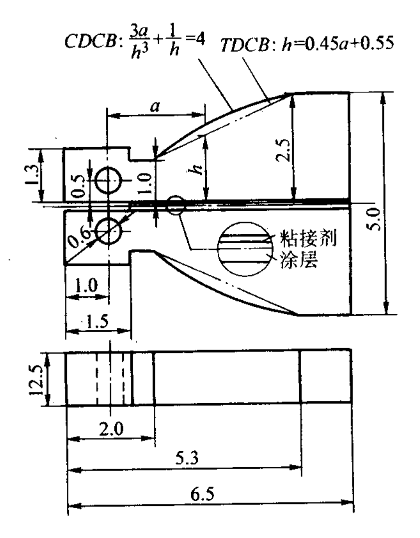


图 5.6-8　CDCB 试样与 TDCB 试样（单位：cm）

6.4　典型涂层的弹性模量、强度和断裂韧度

喷涂工艺对 WC-Co 涂层的弹性模量影响较大。其中爆炸喷涂 WC-Co 涂层的弹性模量与真空等离子喷涂的基本相当，而大气等离子喷涂 WC-Co 涂层的弹性模量较小。另外，WC-Co 涂层的强度随 Co 含量的增加而增大，一般为相应块材的5% ~ 10%。

表 5.6-1 列出几种氧化物陶瓷涂层的弹性模量、强度和断裂韧度。由于熔炼氧化铝的弹性模量为 370 GPa，四方相氧化锆的弹性模量为 140 ~ 200 GPa，因此由表 5.6-1 可以看出氧化物陶瓷涂层的弹性模量比相应块材的低得多。

金属涂层的弹性模量、强度和断裂韧度如表 5.6-2 所示。金属涂层的强度是相应块材的 50% ~ 75%。并且等离子喷涂镍合金涂层的弹性模量比真空等离子喷涂方法制备涂层的弹性模量小。而 NiAl 和 NiCr 合金涂层的临界应变能释放率为200 ~ 500 J/m²。

7　涂层的摩擦与磨损特性

7.1　涂层的摩擦与磨损

摩擦是描述两个运动物体之间的相互作用，一般分为静摩擦和动摩擦，通常用摩擦因数表征：



表 5.6-1 氧化物陶瓷涂层的弹性模量、强度和断裂韧度

	喷涂方法	密度 /g·cm^{-3}	弹性模量 /GPa	强度 /MPa	断裂韧度 /MPa·m$^{0.5}$
Al_2O_3	D -Gun	3.4	97	138	
Al_2O_3	APS	3.38	39	138	
ZrO_2-24MgO	APS		46	33	
ZrO_2-24MgO	APS		4.7	80	1.3～2
ZrO_2-8Y_2O_3	APS				2.9
ZrO_2-20Y_2O_3	APS		47	47	
ZrO_2-7Y_2O_3	APS		51		1.8
ZrO_2-7 Y_2O_3-20Al_2O_3	APS		54		1.3
Cr_2O_3	APS	3.50			
Al_2O_3-13TiO_2	APS		138		3.8

注：APS 是大气等离子喷涂，D -Gun 是爆炸喷涂。

表 5.6-2 金属涂层的弹性模量、强度和断裂韧度

	喷涂方法	密度 /g·cm^{-3}	弹性模量/GPa	强度 /MPa	断裂韧度
Ni	APS	7 500	97	380	
Al	SPS	86% bulk		38.6	
W	SPS	90% bulk		220	
W	SPS	91% bulk		352	
Ti	VPS		62		
Mo	APS		131/110/70/78		
Ti	VPS		109～115		0.79 MPa·m$^{0.5}$
W	VPS		$E_{//}$：280 $E_{\perp}$：298		

注：SPS 是保护气氛等离子喷涂，VPS 是真空等离子喷涂。

$$\mu=\frac{T}{N} \tag{5.6-6}$$

式中，T 为摩擦力；N 为压力。

按照运动形式不同，摩擦又分为滑动摩擦和滚动摩擦。

磨损是相互接触的工件表面作相对运动时，表面逐渐有微小颗粒分离出来形成磨削，使表面材料逐渐损失、造成表面损伤的现象。一般分为六种。

1）磨粒磨损　磨粒磨损是涂层与硬颗粒或硬表面接触时发生的。通常用磨损涂层的质量损失或体积损失与磨损时行进距离之比表示。

磨粒磨损分为两体磨损和三体磨损。两体磨损时摩擦副比涂层硬，而三体磨损是在两个相互接触的摩擦副之间加入磨损颗粒。

用等离子喷涂钼涂层做两体磨损试验，发现涂层有很好的抗磨能力。而三体磨损试验主要用于碳化物和氧化物涂层的测试。一般涂层的硬度越高耐磨粒磨损性能越好。

2）黏着磨损　当两个表面相互之间滑动时发生黏着磨损。黏着磨损与滑动距离及载荷呈正比，与硬度呈反比，和接触的面积没有关系。加入润滑剂可以减少黏着磨损。黏着磨损用不同载荷下，涂层相对摩擦副之间的摩擦因数与测试时间的关系曲线表示。

用钢作为摩擦副表面时，等离子喷涂的铬氧化物的摩擦因数与载荷有关。在干摩擦条件下为 0.1～0.7，而加入乙二醇作为润滑剂时，摩擦因数与载荷无关，在 0.1～0.2 之间。而钼、青铜、镍基和铁基合金经常用作耐黏着磨损的涂层。用铸铁作为摩擦副表面时，等离子喷涂钼涂层的摩擦因数为 0.13。

3）冲蚀磨损　当涂层表面与含有固相颗粒的流体接触时发生冲蚀磨损。测试冲蚀磨损时，应尽量让涂层的测试条件与真实服役条件一样。冲蚀磨损与流体的流速及固相颗粒的尺寸有关。冲蚀磨损脆性涂层时，微观裂纹在涂层中萌生和扩展，最后导致磨损和断裂。当冲蚀角度为 90°时，脆性涂层的冲蚀率最大。而韧性的金属或合金涂层在磨损过程中，受到冲蚀颗粒的微切削作用，导致涂层脱落。当冲蚀角度为 15°～30°时，金属或合金涂层的冲蚀率最大。钴基碳化钨、碳化铬、Cr_2O_3、Al_2O_3 和 Y_2O_3-ZrO_2 都具有一定的耐冲蚀磨损性能。

4）表面疲劳磨损　当涂层与摩擦副之间相互滚动时发生表面疲劳磨损。

5）微动磨损　微动磨损是当涂层与小幅度振动的物体接触时发生。在磨损过程中，磨削保留在摩擦物体的表面。微动磨损的大小与物体的振动幅度有关。含有硬质相如钼、氧化物、碳化物和氮化物的钴基合金均可以耐微动磨损。

6）腐蚀磨损　在摩擦过程中，涂层与腐蚀性介质接触时发生腐蚀磨损。在磨损过程中，滑动将磨屑带走。因此，腐蚀磨损的两个条件是腐蚀性环境和物体之间的滑动。在潮湿的环境下容易发生腐蚀磨损。

7.2 涂层的冲蚀磨损与涂层结构的关系

由于涂层层间结合有限，涂层在冲蚀颗粒的作用下扁平粒子脱落。如果假设冲蚀颗粒部分动能作用在涂层上，导致涂层粒子剥落，则涂层在 90°冲蚀下的冲蚀率表示为：

$$A_c=\frac{2\gamma_e\alpha}{KE_m\delta} \tag{5.6-7}$$

式中，A_c 为耐冲蚀性，定义为用 ACT-JP 涂层性能测试仪测量的涂层体积冲蚀率的倒数；γ_e 为涂层材料的有效表面能；E_m 为冲蚀颗粒的动能；K 为有效动能吸收系数；α、δ 为涂层的平均层间结合率与扁平粒子的平均厚度。

基于上述关系，涂层的耐冲蚀性与涂层的层间结合率成正比。由图 5.6-9 可见，等离子喷涂氧化铝涂层的平均层间结合率和耐冲蚀性的对应关系很好的证明了上述模型的结果。

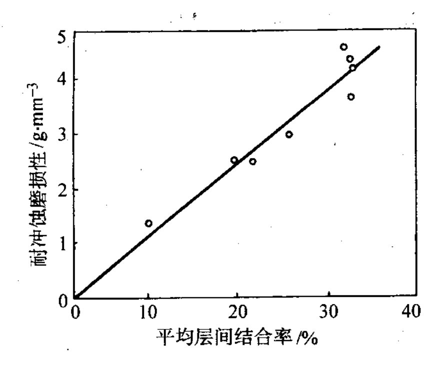


图 5.6-9 涂层的耐冲蚀磨损性与平均层间结合率的关系



7.3　涂层的耐磨性测定

涂层动摩擦可以通过图 5.6-10 的装置测量。

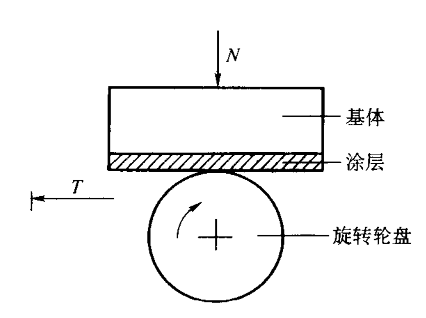


图 5.6-10　测量动摩擦装置示意图

磨损的类型很多，相应的磨损试验方法也很多，下面介绍常用的几种试验方法。

1）干砂/橡胶轮磨料磨损试验　干砂/橡胶轮磨料磨损试验是用一定粒度和组成的磨粒对试样进行磨料磨损。磨料通过导管以一定的供给速率落在试样和具有规定硬度的旋转磨轮之间，通过杠杆系统将一定的载荷加在转动的磨轮上，橡胶轮的转动方向应保证接触面的运动方向与砂流方向一致，在磨轮旋转过程中，磨料对试样产生低应力磨料磨损，经过一定摩擦行程，测定试样失重来评定涂层的耐磨性能。

2）销盘式磨料磨损试验　销盘式磨料磨损试验是评价涂层与彼此之间没有相对运动的硬颗粒相互作用时的抗磨料磨损能力。将装在圆盘上的砂纸作为磨料，试样做成销钉式，在一定的载荷作用下压在砂纸上，试样沿圆盘径向直线移动，经一定摩擦行程后，测定试样失重用以评定涂层的耐磨性。

3）冲蚀试验　将试样放在喷砂室中，涂层向上固定，周围用橡胶板保护。采用射吸式喷砂枪喷砂，喷枪用夹具固定，以保持喷砂角度和距离恒定。并保持一定的喷砂空气压力和供砂的速率。在喷砂过程中，磨料对涂层产生冲蚀磨损。

4）摩擦磨损试验　一般用于评价涂层的黏着磨损特性。试验过程中，涂层固定，而摩擦副转动。

8　涂层的热物理性能

8.1　热导率、热胀系数和热扩散率

涂层的主要应用之一是作为锅炉管道、航空部件的热障涂层，因此了解涂层的热物理性能非常重要。常用的涂层热物理性能有涂层的热导率和线胀系数。其中，线胀系数对涂层最终的残余应力状态影响很大。

材料的热传导机制有三种：电子热传导、晶格热传导和光子热传导。传统粉末冶金材料的热导率可按下式简单地确定：

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m}=1-P \tag{5.6-8}$$

式中，λ_{eff}为多孔材料的有效热导率；λ_m 为相应致密块材的热导率。

但试验结果表明这一关系式不适合于热喷涂涂层。

McPherson 从涂层的层状结构出发，将涂层层间的孔隙简化为充满气体的二维孔隙（0.01 ~ 0.1 μm），当仅考虑接触热阻时则涂层的热导率表示为：

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m}=\frac{2\alpha\delta}{\pi a} \tag{5.6-9}$$

式中，λ_{eff}为涂层的热导率；λ_m 为是相应块材的热导率；α、δ 为涂层的平均层间结合率与扁平粒子的平均厚度；a 为结合区域半径。

笔者在进一步考虑了粒子内的热阻时，涂层的热导率表示为：

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_m}=\frac{2\alpha}{\pi}\frac{\delta}{a}\left(1+\frac{2\alpha\delta}{a\pi}\right)^{-1} \tag{5.6-10}$$

氧化铝涂层典型层状结构参数为 $\alpha=0.32$，$\delta/a=0.5$，则根据上式得到 $\lambda_{eff}/\lambda_m=0.102$。而 300 K 时熔炼氧化铝的热导率为 29 ~ 36 W/（m·K），氧化铝涂层的热导率为 2.72 ~ 3.64 W/（m·K），则 $\lambda_{eff}/\lambda_m=0.076\sim0.126$。可见由式（5.6-10）预测的涂层热导率与试验测量结果相当。当粒子厚度与结合区域相当时，式（5.6-10）简化为 McPherson 提出的模型式（5.6-9）。

热导率与其他热物理参数的关系为：

$$\lambda=ac_p\rho \tag{5.6-11}$$

式中，a 为热扩散率；c_p 为比热容；ρ 为密度。

涂层的线胀系数主要受涂层成分影响。由于涂层具有层状结构，所以平行涂层方向和垂直涂层方向的涂层的线胀系数不同。研究表明涂层中的孔隙率对涂层的线胀系数没有影响。

确定涂层热扩散率的方法有：激光法（LF）和调制波法（MB）。在激光法中，将剥离下来的涂层一面对着激光，在涂层的另一面放置热电偶测量温度变化。基于下列公式得到涂层的热扩散率：

$$a=\frac{0.139L^2}{t_{0.5}} \tag{5.6-12}$$

式中，L 为试样的厚度；$t_{0.5}$ 为从激光开始作用直到样品后部温度达到最大值一半时所需时间。

在调制波法中，用正弦波或方波均匀加热圆盘状试样，在试样的内部有温度振荡。由试样的前部和后部的温度振荡移相来确定涂层的热扩散率。

8.2　比热容和辐射率

比热容是材料的性能指标，定义为：

$$c_p=\left(\frac{dq}{dT}\right)_p \tag{5.6-13}$$

式中，q 为单位质量的热量；T 为温度；c_p 为常压下的比热容。

辐射率定义为

$$\varepsilon(\lambda,T)=\frac{dR(\lambda,T)/d\lambda}{dR_{BB}(\lambda,T)/d\lambda} \tag{5.6-14}$$

式中，λ 为波长；$R(\lambda,T)$ 为发射度；$R_{BB}(\lambda,T)$ 为黑体的发射度。

在辐射体表面的法线方向测量辐射率。辐射率可通过红外热成像法测量得到。而且涂层的辐射率与涂层表面的粗糙程度有关。

9　涂层的介电特性

电介质一般用作电导体的绝缘部件，所以电介质的主要性能是介电强度，即电击穿前的最大电场强度。电击穿有两个主要机制：①当电场中电子雪崩加速时发生电击穿，这种电击穿特点在于放电通道窄；②当焦耳热熔化电介质时发生热击穿，特点在于放电通道宽。

陶瓷涂层是主要的介电涂层，击穿方式主要为热击穿。涂层孔隙中气体的介电强度远低于陶瓷基体的介电强度，因此涂层中的孔隙限制涂层的介电强度。

图 5.6-11 是介电强度测试原理图。在金属基体表面上喷涂介电涂层，记录击穿前的电压变化，从而得到涂层的介电强度。但是试验过程中要注意避免冠状放电现象，通过增



大试样的表面积和研磨与电极接触的表面，可以降低冠状放电现象，并促进击穿的发生。

通常涂层的击穿电压（V）与涂层厚度（t）之间存在下列关系：

$$V = at^n \tag{5.6-15}$$

式中，a 为常数，a 与涂层材料有关；n 为常数，n 一般大于 1，与测量方法及涂层经受的热处理规范（涂层结构）有关。

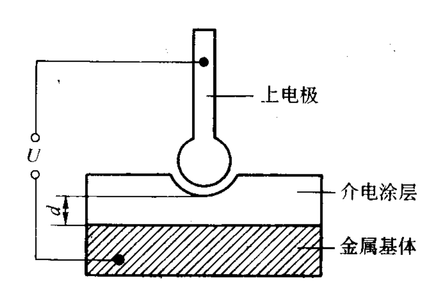


图 5.6-11　介电强度测试原理图

图 5.6-12 给出了等离子喷涂氧化铝涂层的击穿电压随厚度的变化。可见上式表示的关系成立，另外厚度相同时，涂层的击穿电压比熔炼氧化铝的击穿电压低。

当介电涂层用在电容上时，介电涂层最重要的参数是介电常数和损耗因子。介电常数定义为介电电抗器与真空电抗器的电容比。损耗因子是由于电子传导或离子传导造成的电抗器的损耗电流。由于极化作用介电常数由电场强度的频率决定。在电场中，介电响应是频率的方程，受分子、离子和电子的影响。涂层的介电性受涂层的相组成影响，例如在氧化铝涂层中有吸湿性的 γ-Al_2O_3 时，涂层的介电常数非常高。随介电涂层中的金属杂质增多，孔隙率增加，涂层的损耗因子增大。

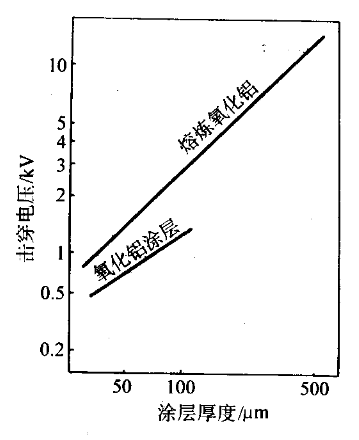


图 5.6-12　等离子喷涂氧化铝涂层和熔炼氧化铝的厚度对击穿电压的影响

钛酸钡是铁电物质，介电常数非常高，达到 100 以上。而等离子喷涂 12% ~ 19%（质量分数）Y_2O_3-ZrO_2 涂层的介电常数在 30 ~ 34 之间。

涂层的介电常数可通过搭建的电抗器电桥进行测试。在金属基体上制备涂层，其中金属基体作下电极，用导电性好的金属或导电性橡胶作为上电极。介电常数表示为：

$$\varepsilon_r = \frac{Ct}{A\,\varepsilon_0} \tag{5.6-16}$$

式中，ε_0 为常数，$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m；A 为电极表面积；t 为涂层厚度；C 为电容。

编写：李长久（西安交通大学）

第 7 章 陶瓷与金属陶瓷涂层技术

1 概述

陶瓷材料一般具有硬度高、熔点高、热稳定性及化学稳定性能好的特点，用作涂层可以有效地提高基体材料的耐磨损、耐高温、抗高温氧化、耐热冲击、耐腐蚀等性能。通过材料的合适选择可以获得这些特性中的某种优越特性。热喷涂常用的氧化物陶瓷材料主要为 Al_2O_3、TiO_2、Cr_2O_3、ZrO_2 等。这些氧化物陶瓷材料由于熔点高，热导率低，以粉末状态送入火焰或等离子焰流中时，与金属粉末相比，较难达到完全熔化。因此，如前所述，一般采用粒度相对较小的粉末，并利用高温的等离子焰流进行喷涂。除此之外，采用爆炸喷涂也可以制备氧化铝、氧化钛、氧化铬涂层。采用熔棒式火焰喷枪，并使用特制陶瓷棒材时，由于陶瓷熔化的端部可以被雾化为熔滴，因此也可以制备陶瓷涂层。

氧化物陶瓷材料喷涂时，粒子的温度越高，熔化程度越完全，沉积效率越高。图 5.7-1 与图 5.7-2 为 Metco9M 喷枪，采用径向与后倾送粉调整粉末送入等离子射流中的位置，分别在不同电弧功率与净输入功率测得的沉积效率。从这些结果难以看出功率与沉积效率的直接关系。图 5.7-3 为采用 DPV-2000测速装置测试的不同等离子喷涂条件下的 YSZ 粒子的表面温度后，获得的表面温度与沉积效率之间的关系。可以看出随粒子表面温度的升高，沉积效率直线增加，当粒子表面平均温度超过其熔点后，沉积效率增加不再显著。这些结果表明提高沉积效率的关键在于使粒子达到完全熔化状态。

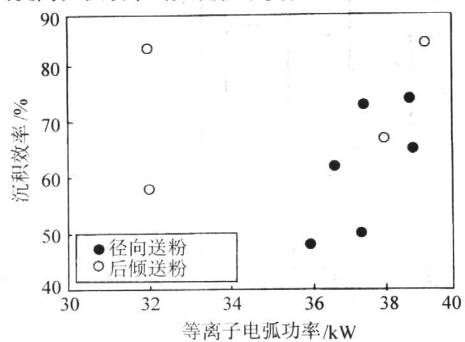


图 5.7-1 氧化锆涂层沉积效率随等离子电弧功率的变化

采用对等离子喷涂氧化铝涂层电镀铜，并定量表征涂层内扁平粒子间的平均结合率表明（如图 5.7-4），当电弧功率较小时，随电弧功率的增加，粒子间的平均结合率增加，而当功率超过一定值后，结合率基本不变。研究表明粒子间的结合主要取决于温度，由于熔化潜热使得等离子电弧功率的增加主要是使达到完全熔化状态的陶瓷粒子的数量增加，而粒子的温度则难以大幅度提高。因此，陶瓷喷涂层内粒子间的结合率只达到表观面积的三分之一左右。

当完全熔融的陶瓷喷涂粒子碰撞基体表面，在随后的快速凝固冷却过程中，收缩产生的应力不能通过金属材料发生的塑性变形来释放，只能通过产生网状裂纹来释放。因此，在热喷涂形成的扁平粒子内，均会观察到如图 5.7-5 所示的网状裂纹，裂纹间距一般约为数微米至十几微米。这种网状裂纹与粒子界面存在的大量未结合界面相互连通，构成了陶瓷涂层表面至涂层与基体界面的贯通孔隙。同时，这种网状裂纹与界面的有限结合状态使陶瓷涂层内的贯通孔隙率难以通过材料种类或涂层厚度来有效减少，致使当涂层使用环境存在对基体具有腐蚀或氧化的介质时，仅靠陶瓷涂层不能起到保护作用。而只能通过采用合适的金属结合过渡层来进行保护，或通过适当的封孔技术进行处理。

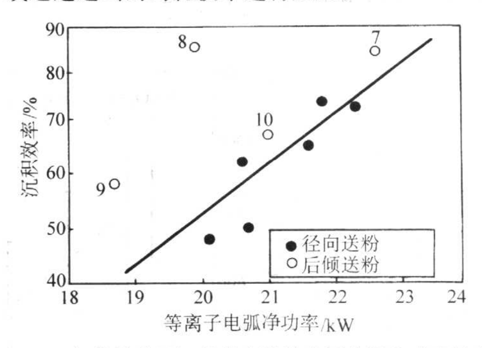


图 5.7-2 氧化锆涂层沉积效率随等离子电弧净功率的变化

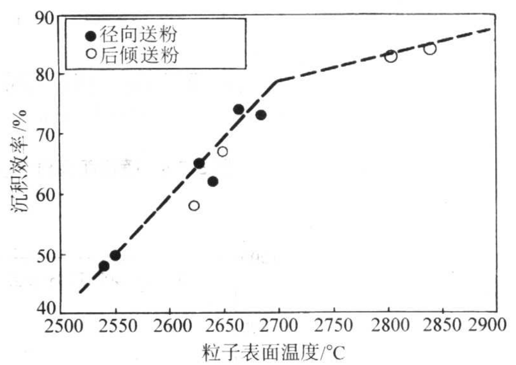


图 5.7-3 氧化锆涂层沉积效率随粒子表面温度的变化

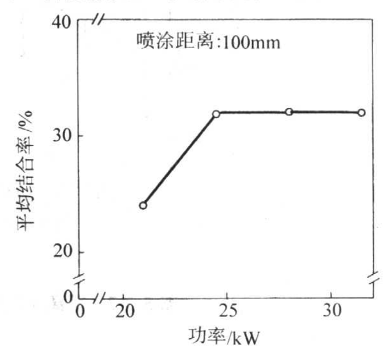


图 5.7-4 等离子功率对氧化铝涂层粒子间结合率的影响

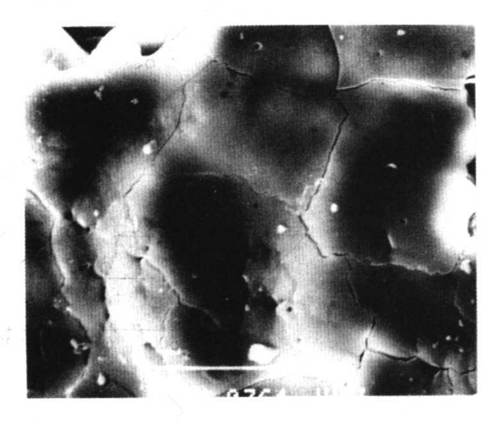


图 5.7-5 氧化铝涂层表面的典型网状微裂纹

图 5.7-6 为几种常用氧化物陶瓷涂层的显微硬度，由于涂层中孔隙的存在，显微硬度测试值将受到测试载荷的影响。一般载荷越小，平均值越高，且变动率越大，因此，一般推荐在载荷 3 N 的条件下测试，以便于比较。

等离子喷涂氧化物陶瓷涂层的硬度受喷涂条件的影响，图 5.7-6 为喷涂距离对 Al_2O_3-13% TiO_2 与 TiO_2 涂层显微硬度的影响。随距离的增加呈现下降的趋势。而如图 5.7-7 所示，随电弧功率的增加涂层硬度增大，且趋于一定值。涂层硬度的变化影响涂层的耐磨损性能，图 5.7-8 为冲蚀角度分别为 35°与 90°时的涂层冲蚀磨损率与涂层硬度的关系，可以看出随涂层硬度增加，涂层的冲蚀磨损率下降。与碳钢的滑动磨损速度随涂层硬度的增加也有降低的趋势。图 5.7-9 为火焰喷涂、大气等离子喷涂与低气压等离子喷涂的 Al_2O_3 涂层的硬度与滑动磨损速率的关系。

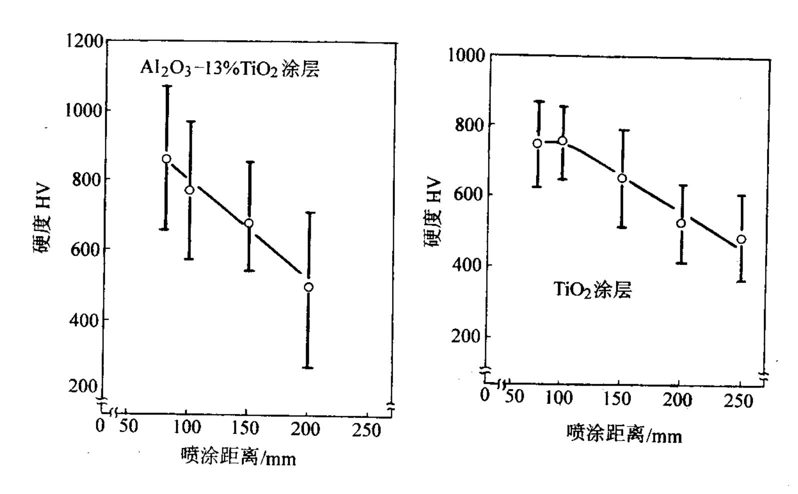


图 5.7-6　喷涂距离对 Al_2O_3-13% TiO_2 与 TiO_2 涂层显微硬度的影响

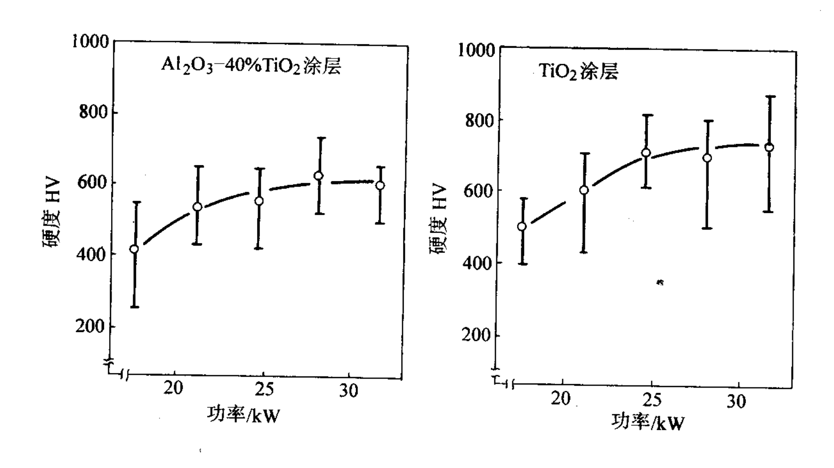


图 5.7-7　等离子功率对 Al_2O_3-40% TiO_2 与 TiO_2 涂层显微硬度的影响

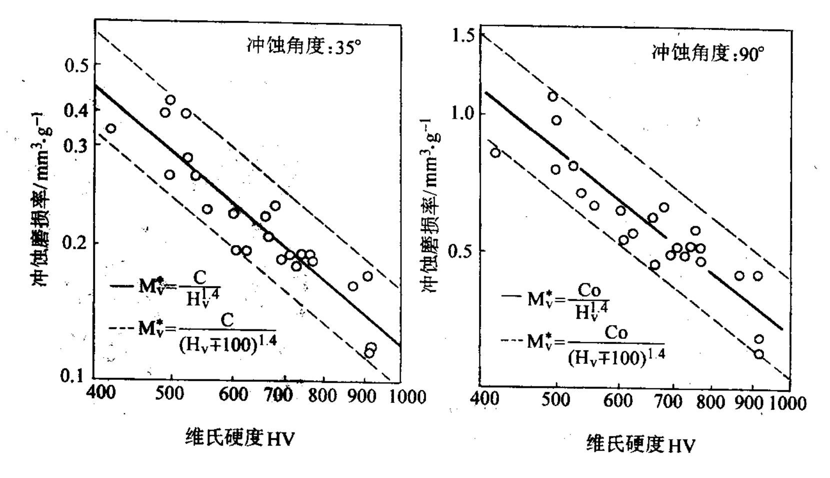


图 5.7-8　涂层硬度与冲蚀磨损率的关系

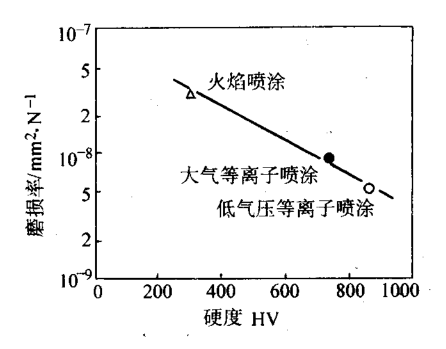


图 5.7-9 硬度对不同方法制备的氧化铝涂层的滑动磨损量的影响

陶瓷热喷涂层的温度扩散系数随材料种类而异，并受到喷涂条件的影响。图 5.7-10 为几种典型氧化物陶瓷涂层的温度扩散系数。研究结果认为这种温度扩散系数的大小对涂层的耐磨损性能具有影响，与图 5.7-11 所示的磨损试验结果比较，两者之间具有一定的相关性，即温度扩散越高，磨损速度越小，耐磨损性越好。当然如上所示，涂层的硬度也对耐磨损性能有影响。

如前所述，由于喷涂过程特有的急冷特征，陶瓷材料喷涂时将会以准稳态的结构凝固结晶，或由于等离子气氛的还原作用，在一些氧化物的喷涂过程中会发生还原失氧的现象，下面将结合具体材料进行论述。

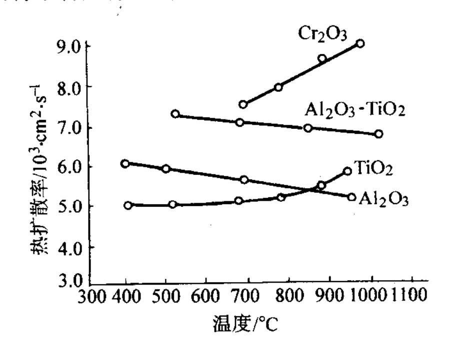


图 5.7-10 不同氧化物陶瓷涂层的热扩散率

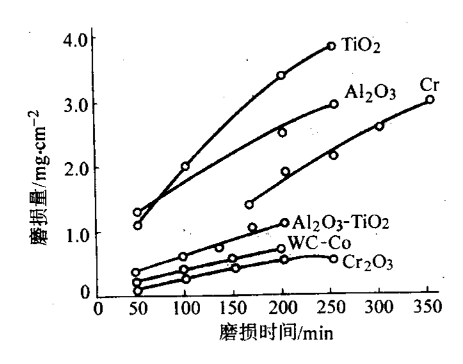


图 5.7-11 等离子喷涂不同涂层的磨损特性

2 氧化铝涂层

等离子喷涂时，熔融的氧化铝粒子碰撞基体后，在快速冷却过程中将以 γ-Al_2O_3 的结构形核凝固。因此，涂层主要由准稳态的 γ-Al_2O_3 构成。当未完全熔化的粒子部分夹杂在涂层中时，这部分未熔粒子部分将以原粉末中稳定的 α-Al_2O_3结构存在于涂层中。由于在通常喷涂条件下，沉积粒子一般并未完全达到熔融状态，因此，如图 5.7-12 所示，涂层呈现含有 γ-Al_2O_3 与少量的 α-Al_2O_3 构成的两相结构。一般认为随粒子熔化状态的改善，α-Al_2O_3 的含量将减少，涂层中α-Al_2O_3含量与熔化状态成反比，可以采用涂层中 α-Al_2O_3 的含量的多少间接评价粒子碰撞基体前的熔化状态。

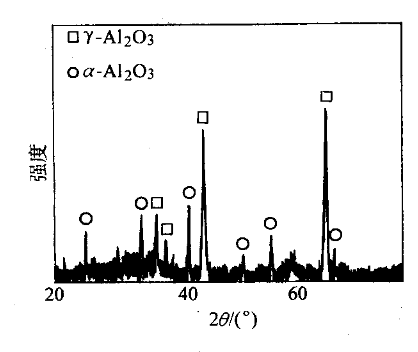


图 5.7-12 微束等离子喷涂氧化铝涂层的典型 XRD 图谱

α-Al_2O_3 为稳定结构，而 γ C-Al_2O_3 为准稳定结构。当γ-Al_2O_3结构的涂层加热温度升高到 1 150 ~ 1 200°C 时，立方晶 γ-Al_2O_3 将转变为稳定的 α 型结构，此时，其密度将从 γ 型的 3.6 g/cm^3 变为 α 型的 3.98 g/cm^3，伴随着体积的收缩，将产生收缩应力，会引起涂层开裂。

在喷涂状态下，涂层内的扁平粒子间的结合率只有15% ~ 32%，当在高温下长时间热处理时，涂层将发生烧结现象，从而使涂层的性能发生变化。在 1 500°C 下热处理时，随保温时间的增加，涂层的相对弹性模量增加，如图5.7-13所示。因此，在高温下使用时，需要考虑涂层的结构与性能的稳定性。

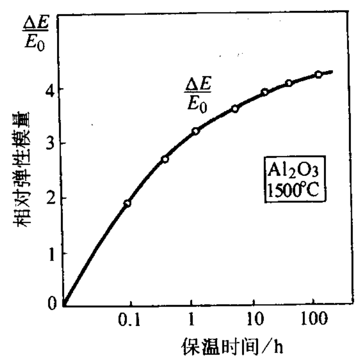


图 5.7-13 1 500°C 时效保温时间对氧化铝涂层相对弹性模量的影响

等离子喷涂氧化铝涂层的显微硬度一般约 800 ~ 900HV，如图 5.7-6 和图 5.7-7 所示，一般随等离子电弧功率的增加与距离的减小而在一订的范围内增加，但远低于烧结块材的硬度。爆炸喷涂层的硬度比等离子喷涂层高，氧化铝涂层可以达到 1 100HV。在氧化铝中加入 2.3% ~ 2.5% 的 TiO_2 后制备的涂层呈现灰色，又称灰色氧化铝。等离子喷涂灰色氧化铝涂层的硬度稍比纯氧化铝低，但涂层的耐层间剥落性有所改善。

氧化铝涂层作为电介质，具有较高的介电常数与击穿电压，常用作金属表面的绝缘涂层。一般涂层的击穿电压（V）与涂层厚度（t）之间存在下列关系：

$$V = at^n \tag{5.7-1}$$

式中，a 为常数，a 与涂层材料有关；n 为常数，n 一般大于 1，与测量方法及涂层经受的热处理规范（涂层结构）有关。

厚度相同时，涂层的击穿电压比熔炼氧化铝的击穿电压低。

3 氧化钛涂层

通过粉末粒度与工艺参数的调整，可以将 Al_2O_3 涂层的

孔隙率降低到百分之几的程度，进一步降低孔隙率需要通过加入 TiO_2，Y_2O_3 等进行，等离子喷涂常用的添加 TiO_2 的 Al_2O_3-TiO_2 粉末成分有 Al_2O_3-2.5% TiO_2，Al_2O_3-13TiO_2 与 Al_2O_3-40TiO_2 三种。但如图 5.7-11 所示，添加 TiO_2 后涂层的耐磨损性能比纯 Al_2O_3 与 TiO_2 都高，其原因认为是由于涂层的高的热导率造成的。

纯的 TiO_2 涂层孔隙率低，加工后表面粗糙度值低，具有较低的摩擦因数。

TiO_2 呈现 n 型半导体特征，禁带宽度为 3.2 eV，当受到紫外光照射时，产生电子空穴对，具有光催化效应，基于该效应可以实现水的光分解、有机污染物的降解等。而这种效应与涂层的晶体结构的组成有关。一般 TiO_2 可呈现金红石结构，锐钛矿结构与板钛矿结构，金红石为稳定结构，其他两种结构的 TiO_2 加热到 600～900℃ 时将转变为金红石结构。

常用的热喷涂 TiO_2 粉末为金红石结构，而喷涂后则会在涂层中出现少量的锐钛矿结构相。当高温的等离子具有较强的还原性时，TiO_2 将发生脱氧现象，生成非化学计量的马格奈里相（Magneli）Ti_nO_{2n-1}（$n > 3$）（图 5.7-14）。脱氧后的 TiO_2 呈现一定的导电性，且导电性能随脱氧量的增加而增加。

4 氧化锆涂层

氧化锆涂层由于其优越的耐高温性能与低的热导率，广泛用作航空发动机与燃气轮机等的热障涂层（Thermal Barrier Coatings: TBCs）。同时，由于具有良好的高温稳定性，在高温下具有较高的氧离子电导率，等离子喷涂层还可用作固体氧化物燃料电池的电解质。高温应用要求涂层具有结构稳定性以及性能稳定性。如前所述，纯氧化锆的晶体结构随温度的升高将发生从单斜晶向正方晶、立方晶变化，而降温时的正方晶向单斜晶的变化将伴随着体积膨胀，足以超过材料本身的强度而引起开裂，因此，常添加一定量的氧化钇、氧化钙与氧化镁、氧化铈等来将氧化锆稳定在正方晶或立方晶，避免因温度变化时的相变引起开裂。

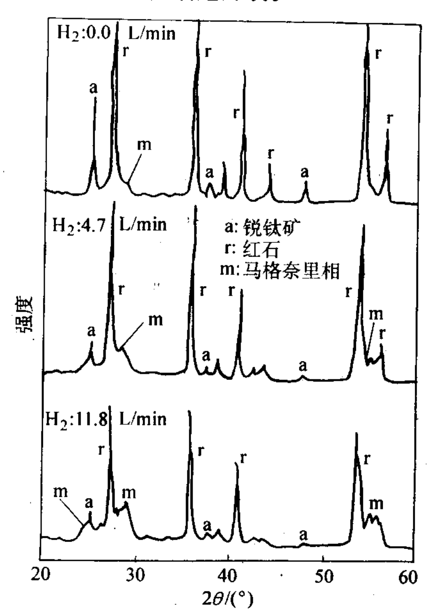


图 5.7-14 H_2 流量对等离子喷涂 TiO_2 涂层的相结构的影响

作为热障涂层常用的氧化锆为 ZrO_2-8% Y_2O_3（8YSZ）（质量分数），ZrO_2-CaO（CSZ）。YSZ 随氧化钇含量的不同，晶体结构不同。随 Y_2O_3 含量的增加，单斜晶含量减少，而正方晶以及立方晶的含量增加。由于喷涂粒子的急冷特征，涂层的晶体结构与粉末的晶体结构会产生差异。8YSZ 粉末由正方晶和单斜晶组成，如图 5.7-15 所示，而等离子喷涂沉积的涂层则主要由正方晶与少量的单斜晶构成。由于 X 射线衍射分析时正方晶与立方晶的衍射峰一般重叠在一起，难以定量给出涂层中各相的相对含量。采用拉曼光谱分析表明，涂层中不同相的相对含量随 Y_2O_3 的含量而变化。解析结果如表 5.7-1 所示，即使含约 9% Y_2O_3（摩尔分数）的 YSZ 涂层，在喷涂态主要由正方晶构成。随热处理时间的增加，发生从正方晶向单斜晶的转变，而转变的量随 Y_2O_3 含量增加变得不显著。对于 TBC 常用的含 4.3%（摩尔分数）（质量分数 8%）Y_2O_3 的 YSZ，在 1 200℃ 处理后，涂层中正方晶的约三分之一被转变为单斜晶。对于 Y_2O_3 含量接近 20%（摩尔分数）的 YSZ，涂层基本由稳定的立方晶构成，含有少量的正方晶与微量的单斜晶，随热处理时间的增加，正方晶将向稳定的立方晶转变。

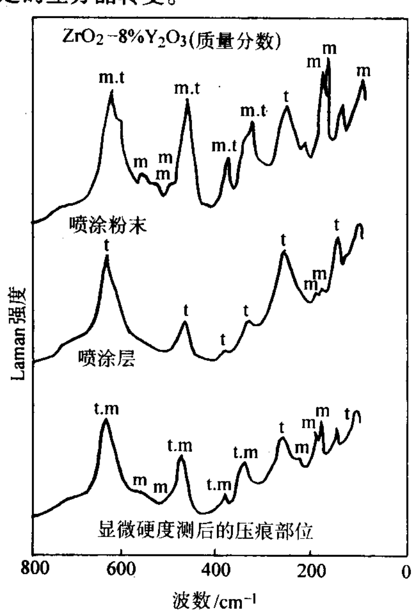


图 5.7-15 YSZ 涂层与粉末的结构比较

喷涂态 YSZ 涂层中的正方晶呈现准稳特征，在应力的作用下发生应变诱致马氏体型的相转变，变为单斜晶。用 ZrO_2-8% Y_2O_3（质量分数）的粉末制备的涂层进行了显微硬度测试后，在测试应力的作用下喷涂态的正方晶发生了向单斜晶转变。这种应变诱发相引起的正方晶向单斜晶的变化因产生体积膨胀，而具有抑制裂纹扩展的作用，为烧结块材 ZrO_2 增韧的方法之一。

表 5.7-1 1 200℃ 热处理不同时间后 YSZ 涂层的相含量变化 %

Y_2O_3（摩尔分数）/%	相含量	喷涂态	热处理时间/h		
			1	10	100
4.3	单斜	22	37	41	44
	正方	74	58	55	53
	立方	4	5	4	3
6.1	单斜	16	17	18	20
	正方	78	74	72	69
	立方	6	9	10	11
8.9	单斜	8	9	9	12
	正方	79	76	69	57
	立方	13	15	22	31
19.6	单斜	3	3	2	2
	正方	27	21	14	10
	立方	70	76	84	88



对于致密的 ZrO_2，晶体结构不同，其热导率不同，正方晶的热导率约为立方晶的 2 倍，而立方晶约为单斜晶的 1/3.5～1/4。因此，涂层的热物理性能取决于涂层的晶体结构与层状组织结构。ZrO_2-7%Y_2O_3（摩尔分数）涂层的热导率为 0.95 W/（m·K），即使进行热处理涂层的晶体结构也不发生明显的变化，因此，在 1 000°C 下经 100 h 热处理后，热导率为 1.05 W/（m·K），基本上无显著变化。然而，对于 ZrO_2-5CaO，涂层经 1 000°C，100 h 热处理后，其热导率从喷涂态的 0.6 W/（m·K）增加至 1.6 W/（m·K），热导率的增加将降低隔热效果。

图 5.7-16 为采用 ZrO_2-Y_2O_3 在三种不同条件下制备的 YSZ 涂层的温度扩散系数随热处理温度变化的测试结果，涂层的制备条件如表 5.7-2 所示。结果表明随涂层制备条件的不同，由于其组织结构不同而使热物理性能不同。随电弧功率的增加温度扩散系数增加，而随喷涂距离的增加由于孔隙率增加，粒子间的结合率下降使温度扩散系数降低，YSZ 系热障涂层的热疲劳寿命与 Y_2O_3 的含量有关，图 5.7-17 为其含量对热疲劳寿命的影响，结果表明含有 8%Y_2O_3（质量分数）稳定的 YSZ 的热疲劳寿命最高。热障涂层的热疲劳寿命除了与 YSZ 的成分有关外，还与结合层的成分有关，而结合层的组成与组织影响 YSZ 与结合层之间的热生长氧化膜（TGO：thermal growth oxide）的特性。图 5.7-18 为采用不同合金结合层试验得到的合金种类对热障涂层寿命的比较，镍基涂层呈现较高的热疲劳寿命。

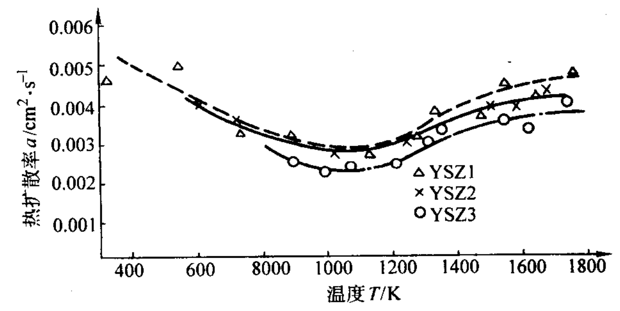


图 5.7-16　不同工艺制备的 YSZ 涂层的热扩散率的变化

表 5.7-2　图 7-16 中试样制备条件

试样编号	喷涂条件	
	等离子功率/kW	喷涂距离/mm
YSZ1	32	70
YSZ2	15	70
YSZ3	28	150

粉末粒度：15～25 μm，等离子气体，Ar：75 L/min，H_2：15 L/min。

当 YSZ 热障涂层在超过 1 300°C 的高温下使用时，随保温时间的延长将发生涂层的烧结从而导致涂层的收缩，如图 5.7-19 所示，在 1 300°C 下保温 50 h 后将收缩约 0.2%，温度越高，收缩越严重，因此替代 YSZ 的高温稳定热障涂层材料的开发为目前 TBC 研究的重要方向之一。

近年来，固体氧化物燃料电池技术的开发越来越受到关注，等离子喷涂固体电解质 YSZ 涂层在电池制造中显示出较好的应用前景。图 5.7-20 为不同稳定剂 M_2O_3 含量对 YSZ 电导率的影响，其中 8%Y_2O_3（摩尔分数）稳定的 ZrO_2 表现出较高的电导率。使用真空等离子喷涂的薄 YSZ 涂层作电解质的电池，显示出优越的输出特性（图 5.7-21）。基于氧化锆的氧离子导电的电解质特性，基于 YSZ 的氧传感器的热喷涂制造也已经用于生产。

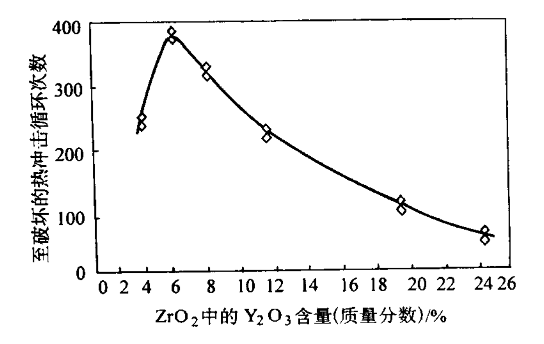


图 5.7-17　Y_2O_3 含量对 YSZ 涂层热冲击寿命的影响

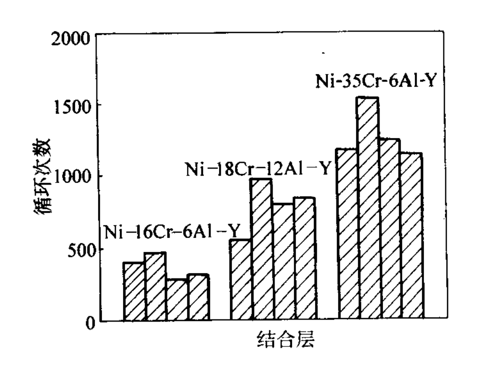


图 5.7-18　不同种类的结合层对 YSZ 涂层热冲击寿命的影响

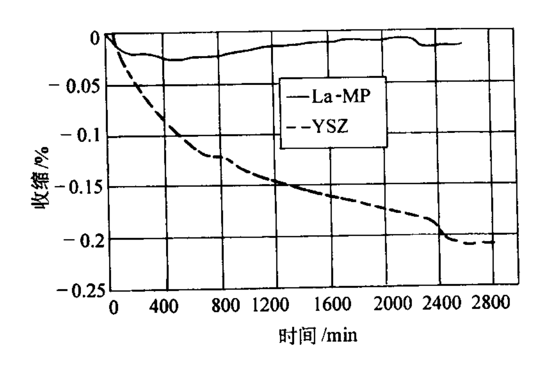


图 5.7-19　大气等离子喷涂 La-MP 涂层与 YSZ 涂层在 1 300°C 下时效行为的比较

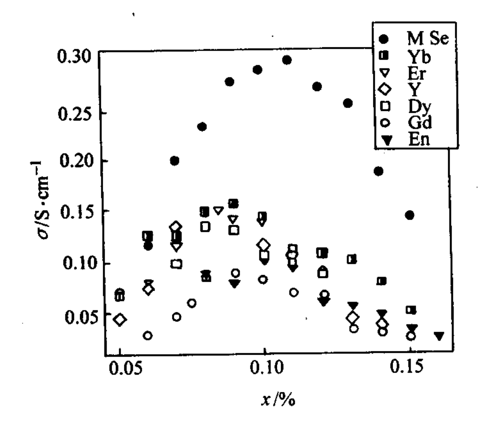


图 5.7-20　M_2O_3 含量对 ZrO_2 的电导率的影响



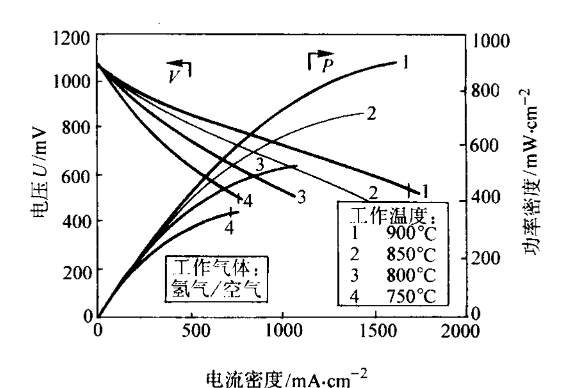


图 5.7-21 以真空等离子喷涂 YSZ 为电解质的固体氧化物燃料单电池的输出特性

5 WC-Co 系金属陶瓷涂层

WC-Co 系金属陶瓷为最常用的耐磨硬质合金涂层材料，涂层制备方法包括爆炸喷涂、等离子喷涂与高速火焰喷涂法。高速火焰喷涂法（HVOF）又称超音速火焰喷涂法。WC-Co 硬质合金涂层的结构取决于初始粉末的结构、喷涂工艺方法与具体工艺参数。随着 HVOF 技术的发展，等离子喷涂制备 WC-Co 涂层工艺已经逐渐被 HVOF 所取代，因为 HVOF WC-Co 涂层的耐磨损性能明显优于等离子喷涂层。

如前所述，常用钴基 WC-Co 系喷涂合金的成分为含 Co（质量分数）12%与 17%两类，而早期的爆炸喷涂用粉末的 Co 含量为 9%～11%，钴包覆大颗粒 WC 粉末的 Co 含量为 18%。尽管粉末的成分相同，因制备方法与工艺不同，粉末的结构会明显不同，由此制备的涂层的结构与性能也将明显不同。图 5.7-22 为图 5.4-4 所示 4 种制备工艺获得的 4 种粉末的 XRD 衍射图谱，尽管，a 型与 b 型粉末的制备方法与成分相同，但其粘接相分别为复合碳化物（W_3Co_3C，又称 η 相）与金属钴相，这两种粉末均呈现致密的断面结构，即 WC 硬质颗粒被粘结相致密地连接在一起。c 型粉末则是由金属 Co 将 WC 颗粒松散地聚合在一起，另一方面，d 型粉末属于典型的钴包 WC 粉末，在较大颗粒的 WC 表面包覆了一层金属钴。

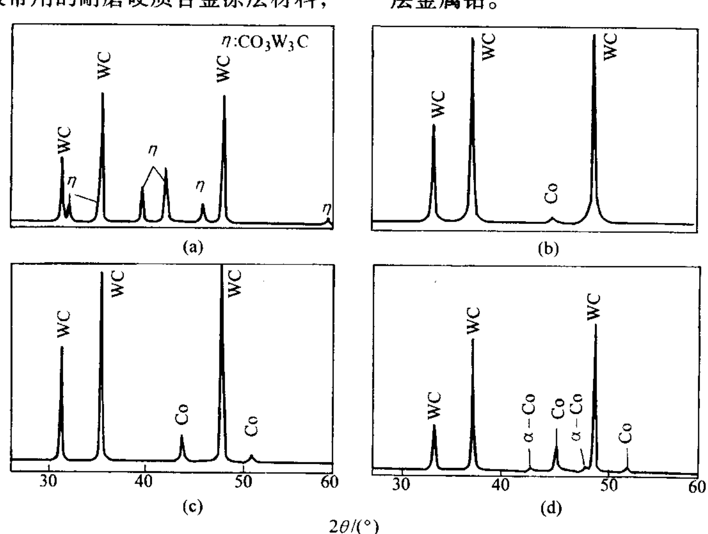


图 5.7-22 四种不同结构 WC-Co 粉末制备的 HVOF 涂层的 XRD 图谱

图 5.7-23 为用 4 种粉末采用 HVOF 制备的涂层的断面组织，喷涂采用 Jet-Kote 喷枪系统。由图可见，4 种粉末制备的涂层都呈现致密的断面组织，尽管颗粒含量不同，但 WC 颗粒均匀分布在涂层断面。对涂层晶体结构分析表明（图 5.7-24），尽管涂层都呈现非常致密的断面组织，但涂层中的 WC 硬质颗粒的含量与粘接相的结构明显不同。a 型粉末经 HVOF 喷涂后，涂层中出现了大量的金属钨与 W_2C，同时存在部分 η 相，说明喷涂过程中大量的 WC 发生了分解。另一方面，d 型粉末制备的涂层的 X 射线图谱中出现了显著的漫散射峰，这种漫散射峰表明了涂层中形成了大量的非晶相，在其上叠加着 WC 的峰。比较图 5.7-23 所示的断面组织，在 d 型粉末制备的涂层中基体相分布着 WC 颗粒，说明 XRD 所示的非晶相对应于涂层中的粘接相。观察其他粉末制备的涂层的 XRD 谱发现，在其他涂层中也产生了以金属 Co 的衍射主峰为中心的漫散射峰，这是由于在喷涂过程中，熔化的粘结相溶解了部分 WC，在粒子碰撞基体后的急冷过程形成了非晶相。

由 d 型粉末制备涂层时，由于大颗粒的固态 WC 颗粒碰撞基体不能被粘接相所凝聚，将产生反弹脱落，致使碳化物发生损失。

比较 a 型粉末与 b 型粉末的成分与结构可以看出，两者差别主要在于 a 型粉末中的粘接相为 η 相，而 b 型粉末中的粘接相为金属钴。在同样喷涂条件下，以 η 相为粘接相的粉末中的 WC 颗粒的分解要比以钴为粘接相中的 WC 分解严重的多。为了确认粘接相的影响采用高速等离子喷涂制备了 4 种 WC-Co 涂层，分析了涂层结构特征。采用 4 种粉末用等离子喷涂的涂层的 XRD 图谱表明，除了 d 型粉末制备的涂层与 HVOF 显著不同外，其他粉末制备的涂层均表现出与 HVOF 喷涂同样的特征。成分相同的 a 型与 b 型在等离子喷涂时，同样表现出 a 型粉末极易发生 WC 分解的特征，而 b 型粉末喷涂时的分解很有限。

喷涂过程中 WC 的分解包括热分解与氧化分解，在常压条件下喷涂时由于同时存在热与氧的作用，较难分清两者的作用。采用低气压惰性（Ar）保护气氛喷涂前述极易分解为金属 W 的 a 型粉末，其 XRD 图谱如图 5.7-25 所示，发现尽管 WC 也发生了分解，但与图所示的结果相比，只发生了向 W_2C 的分解，进一步向金属钨的分解并没有发生。这一结果意味着热喷涂条件下 WC 的热分解反应主要为以下反应：

$$2WC \longrightarrow W_2C + C \qquad (5.7\text{-}2)$$

而在有氧存在的条件下，将通过下列反应发生向金属钨的转变

$$W_2C + O_2 \longrightarrow 2W + CO_2 \qquad (5.7\text{-}3)$$



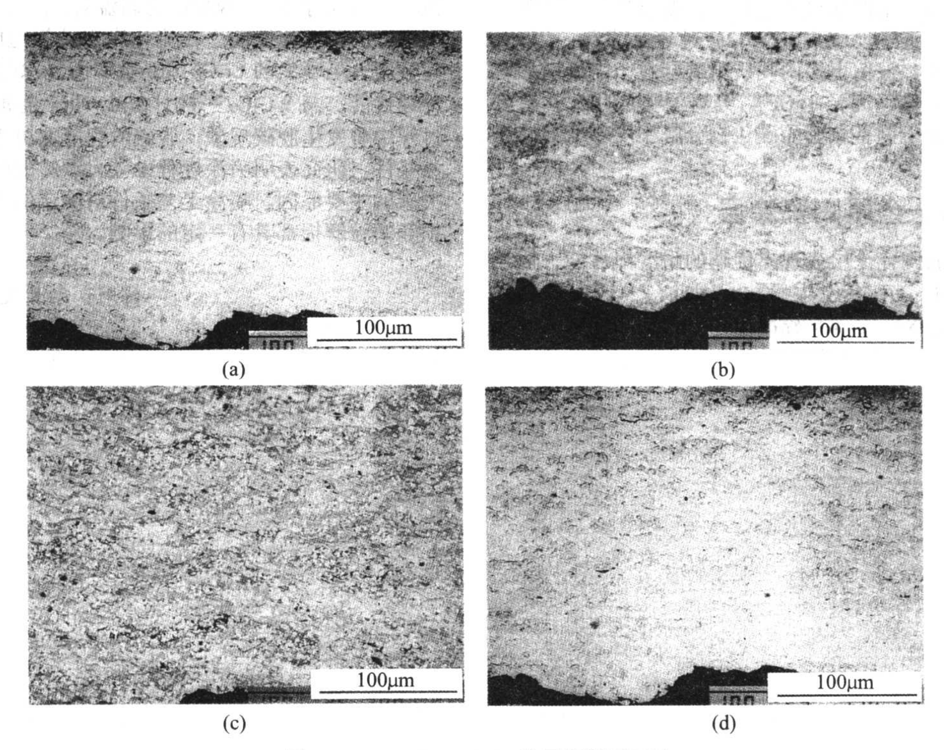


图 5.7-23　HVOF WC-Co 涂层的断面组织

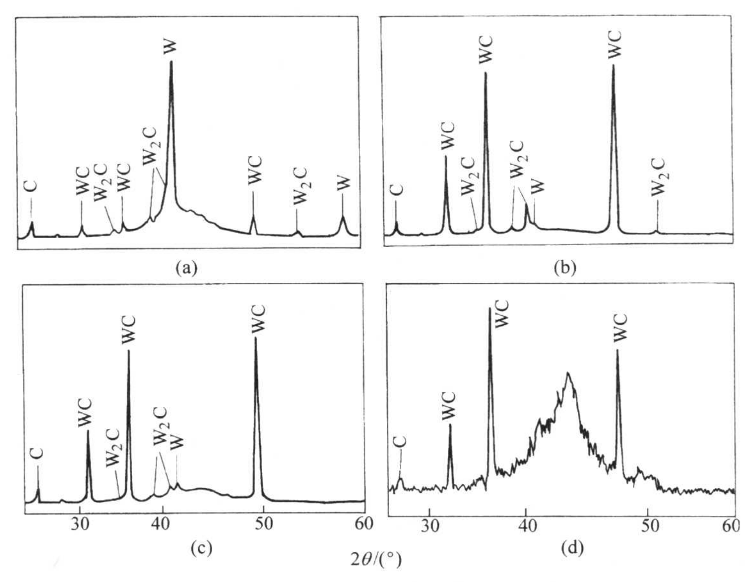


图 5.7-24　4 种 WC-Co 涂层的 XRD 图谱

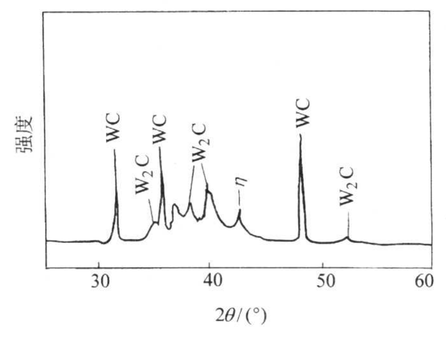


图 5.7-25　采用图 7-22 中的 a 型粉末用低气压等离子喷涂涂层的 XRD 图谱



由于热分解与粉末的加热程度有关，粉末粒子在热源中的加热温度越高，上述反应式（5.7-2）越容易发生。因此，为了降低分解程度，保留更多的硬质耐磨颗粒，需要增加粒子的速度并降低加热程度。HVOF 与等离子喷涂相比，温度低而速度高，适合于制备致密而碳化物分解程度较低的硬质合金涂层。

6 Cr_3C_2-NiCr 金属陶瓷涂层

WC-Co 系金属陶瓷涂层表现出优越的耐磨损性能，但当温度高于 550℃时，WC 会发生氧化，因此，一般使用温度低于 550°C。Cr_3C_2-NiCr 金属陶瓷涂层因碳化铬的优越抗氧化性能，常用于 550～850°C 的高温环境下的磨损工况，表现出良好的耐磨损性能。在流化床锅炉管道的应用结果表明，超音速火焰喷涂的 Cr_3C_2-NiCr 金属陶瓷涂层可以显著提高耐冲蚀性能。与 WC-Co 一样，Cr_3C_2-NiCr 金属陶瓷涂层在喷涂过程中将发生脱碳现象。脱碳的程度取决于粉末的种类与喷涂条件，研究表明喷涂过程中较大颗粒的碳化物脱落是造成失碳的主要原因。喷涂工艺条件对涂层的结合强度、冲蚀磨损和磨粒磨损都具有一定的影响。

编写：李长久（西安交通大学）

第8章 塑料粉末热喷涂技术

1 优质、高效、节能的环保型涂料

为了减少金属腐蚀的损失，人们采取了许多措施，迄今仍以有机涂层为最有效、最经济、应用最普遍。有机涂层最主要的保护作用在于阻止腐蚀介质和金属表面的直接接触。

传统的油性漆，对金属表面有优异的湿润性和较好的耐候性，但涂膜本身的耐蚀性-特别是耐水性、耐化学介质性差，不能满足恶劣环境下的防腐蚀要求。常规的液态树脂涂料成分中含有有机溶剂，有机溶剂是涂料配方中的一个重要组分，没有它，则涂料的制造、贮存、施工都会带来困难，涂层的质量就会受影响，涂料成膜后，溶剂全部挥发到空气中，造成空气污染和材料浪费，有机溶剂中大多数是有毒有害物质，是造成大气污染的主要原因之一，损害人的健康，易引起火灾和爆炸。

为了保护环境，实现可持续发展，我国逐步制定并执行了越来越严格的相关法律、法规。在经济发展的同时，我们也更关心周围的环境。粉末涂料是一种不含溶剂的固态涂料，诞生于20世纪40年代末，与传统液态涂料相比，性能、制造方法和涂装作业等各个方面都有很大差异，见表5.8-1。由于粉末涂料形态从传统的液态变成了固态，从而使粉末涂料的生产设备、工艺和涂装设备、工艺都发生了根本的变化。在这种变化中，人们逐渐从节约资源、能源、降低环境污染、提高涂层质量和效益等方面获得了巨大收益。与传统涂料相比，塑料粉末涂料有以下特点。

1）塑料粉末涂料不含溶剂，其制造和施工过程中释放的有机溶剂几乎为零，避免了有机溶剂挥发所引起的大气污染和火灾事故，节省了大量溶剂，且物料是无毒，大大降低了对操作人员的危害。

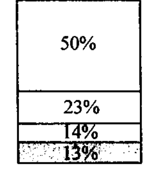
2）粉末涂装利用率高。由于涂料是100%的固体体系，可以采用闭路循环体系，喷溢的粉末涂料可以回收，涂料利用率高达95%，与传统液体涂料的材料涂装利用率对比见图5.8-1。

3）树脂的相对分子质量比溶剂型涂料大，涂覆层的性能和耐久性比溶剂型涂料有了很大提高。

4）粉末涂料涂装时，厚度可以控制，一次涂装可达30~500 μm，相当于比溶剂型涂料几道至几十道涂装的厚度，减少了施工时间，节能、高效。

表5.8-1 粉末涂料与传统液态涂料性能比较

比较项目	粉末涂料	液态涂料
可以使用的树脂	能够熔融的固态树脂	液态或可以分散在溶剂中的树脂
喷涂损失	<10%	约20%~50%
回收可能性	有	无
溶剂挥发	无	有
一次涂厚性	良好	差
需要涂装次数	1次	多次
边角覆盖性	良好	差



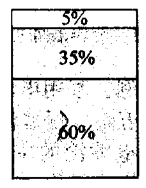


图5.8-1 传统液体涂料与粉末涂料涂装材料利用率对比

5）可以选择相应的涂层材料来满足所需性能需求，所提供的粉末均为标准化生产。

6）操作简单，对操作人员需要较少的培训；使用方便，涂装前无需进行物料混合，不需要随季节调节黏度，厚膜也不易产生流挂且易于实现自动化流水线生产。

7）所有涂装工作均在同一系统中完成，没有溶剂的干燥时间，因而涂装时间大大缩短；不需要通风来干燥溶剂，因而输入的热量保持在炉内，减少了能源损耗。

8）易于保持施工环境的卫生等。

粉末涂料是一种高性能、低污染、省能源、省资源的新型涂料。其制造工艺比普通涂料复杂，制造成本较高，需要专门设备，涂料成膜烘烤温度高，制备厚涂层较容易，但很难制备薄到15~30 μm的厚度，更换涂料颜色、品种比普通涂料麻烦。

2 塑料粉末涂料及其涂装技术应用及发展

从塑料粉末涂料的成膜性质可以把塑料粉末涂料分为热固性和热塑性两大类。热固性粉末涂料的主要组成是各种热固性的合成树脂，如环氧、聚酯、丙烯酸、聚氨酯树脂等，热固性树脂能与固化剂交联后成为大分子网状结构，从而得到不溶、不熔的坚韧而牢固的保护涂层。

热塑性粉末涂料由热塑性合成树脂为主要成膜物质，例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯树脂等，热塑性粉末涂料经熔化、流平，在油、水或空气中冷却固化而成膜，配方中不加固化剂。

塑料粉末涂装技术随着粉末涂料的诞生出现于20世纪40年代末期。1952年，德国人Germmer发明了流化床熔敷法，使热塑性粉末涂料施工实现了工业化。到了60年代，人们开始研究热固性粉末涂料。1962年，法国Sames公司研制成功了静电喷涂粉末装置，首次实现了工件不预热而使粉末均匀涂覆于物件表面，为推广应用粉末涂料创造了较为优越的条件。80年代，粉末涂料获得迅速发展，稳步发展并成为新型的主流涂料品种之一，广泛用于石油、化工、轻工、机械、食品等工业部门的各种金属结构的涂装。进入90年代，粉末涂料已经成为新型的主流涂料品种之一。

我国粉末涂料工业起步较晚，但经过近十几年的发展，在粉末涂料的品种、规格、产量和涂装设备研制等方面已经得到了很大的发展，接近先进国家水平，成为世界上粉末涂料的生产大国之一。

金属材料的耐腐蚀能力有限，特别是耐酸碱盐等强腐蚀介质性能差，而多数塑料对酸碱盐介质具有良好的耐蚀防腐性能。塑料粉末涂覆于金属基体上，利用金属的强度，发挥塑料本身的各种特性，形成满足各种要求的塑料涂覆层。

塑料粉末一般由基料树脂、颜料、防老化剂及其他添加剂组成，热固性粉末中还含有固化剂。单独的树脂涂层，其强度、耐热性、耐磨性有限，可以采用添加改性树脂或填料的办法来提高其性能。如改善聚乙烯粉末涂料涂层的力学性能和提高其与金属的附着力的措施成为了发展这个品种的重要手段，表5.8-2举例介绍了聚乙烯改性品种的情况。

粉末涂料中添加金属粉末、陶瓷粉末等材料可以显著地改善涂层性能。如为了提高聚苯硫醚涂层的耐磨性，可以采用图5.8-2所示方法制聚苯硫醚-氧化铝复合喷涂粉末。

选择合适的塑料品种、涂层厚度和成膜过程，塑料涂层可以获得如下性能：①对无机酸碱盐和大多数溶剂和有机酸



具有良好的耐化学性防腐蚀涂层；②对许多材料具有低摩擦因数的减摩涂层、防粘涂层；③耐磨涂层、防滑涂层；④抗机械振动涂层；⑤电绝缘性；⑥装饰涂层等。

目前，塑料粉末涂料在许多领域得到了应用。

1）家电行业　主要应用于家用电器外壳涂装市场，如电冰箱、洗衣机、微波炉、空调机等家电。

表 5.8-2　聚乙烯粉末树脂改性品种

序号	改性树脂	主要改性特点
1	醋酸纤维素	提高硬度和流平性能
2	聚丙烯	提高硬度和其他力学性能
3	EVA 树脂	提高附着力，降低加热温度
4	聚丁烯	提高光泽度和力学性能

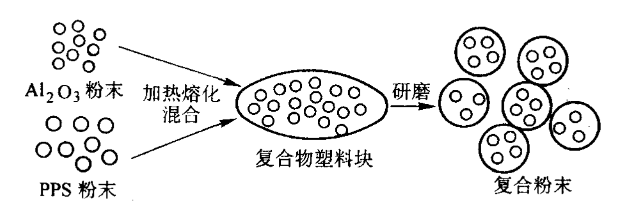


图 5.8-2　聚苯硫醚-氧化铝复合喷涂粉末复合过程示意图

2）建筑行业　耐候性粉末涂料用于户外建筑物型铝和包铝的保护，解决钢门窗，金属卷帘门、金属百叶窗、防爆门、防盗门、路牌、公路标志、门牌等防腐问题。

3）石化行业　广泛用于化工机械、化工设备、池槽、容器等的防腐。

管道行业。石油输送管、化工防腐管、建筑住房用水管、电站水管、煤气管、船舶水管等。

4）汽车及其车辆零部件　汽车及其车辆零部件采用粉末涂料涂装的比例越来越高，粉末涂膜代替电镀和涂装零部件，不仅提高了装饰性、防腐性，而且经济效益也非常可观。

5）金属丝网等金属物件　金属丝网制品涂塑后的性能大大优于镀锌工艺。

6）金属家具　金属制品涂塑取代纯木制品节约了大量木材，有效保护了森林和环境。钢椅、金属写字台、沙发椅、书架、文件柜、保险箱等多是粉末涂料应用的理想对象。

7）电子元器件绝缘涂层及其绝缘包装等　塑料涂层作为电子元器件、电阻、电容器绝缘包装、变压器、电动机转子的绝缘涂层逐步兴起，如通过对电容器采用绝缘型涂料全封闭涂装，其电性能优良，外观光滑，效果极佳。

3　塑料粉末涂料涂装技术

塑料粉末涂料成膜的方法可分为：静电喷涂法、流动浸塑法、静电流浸法、挤压涂覆法、分散液喷涂法、火焰喷涂法、空气喷涂法、等离子喷涂法等。尽管具体涂装方法不同，但大多需要一个烘烤的工序，对工件进行加热，使粉末塑料受热熔融、塑化形成涂层。

随着工业的发展，各种塑料粉末涂料涂装技术已成为了表面工程技术中不可缺少的组成部分，在国民经济中发挥日益重要的作用。金属表面涂塑后，可使金属整体具有优异的耐腐蚀、绝缘及装饰等特性。

研究表明，粉末涂料在成膜过程中，若希望涂料成膜好，流平性好，主要要求在低黏度条件下保持一定的时间，对于热塑性树脂，主要取决于聚合物的相对分子质量和烘烤温度，以高压聚乙烯为例，烘烤温度上升，黏度下降，其表观黏度随温度变化情况见图 5.8-3。升高温度可比较明显地降低其熔体的黏度，当温度从 150℃升高到 300℃时，其表观黏度可以下降一个数量级。对于热固性树脂，主要取决于体系的活性和加热速率。对于一种塑料粉末，可采取多种涂装方法，但在实际应用中由于制件适应性的不同和技术上的原因，往往是一种材料有一种或几种惯用方法，最常见的塑料热喷涂涂装方法有以下几种。

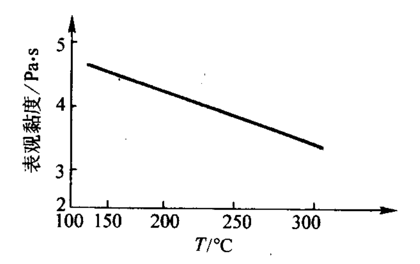


图 5.8-3　高压聚乙烯表观黏度与温度关系

3.1　静电喷涂法

原理：静电喷涂是利用高压静电电晕电场，在喷枪头部金属上接高压负极，被涂金属工件接地形成正极，工件和喷枪电极之间施加高压直流电形成静电场，塑料粉末从储粉筒经输粉管送到喷枪的导流杯时，导流杯上的高压负极产生电晕放电，产生密集电荷使粉末带负电，在静电和压缩空气作用下，粉末均匀地飞向正极工件，见图 5.8-4，随着粉末沉积层的不断增加，达到一定厚度时，金属工件最表层因粉末所带电与再飞来的粉末电荷同性，使新粉末受到排斥而不再附着，即完成一道喷涂。这时，将吸附于工件表面的粉末加热到一定温度，使疏松堆积的固体塑料粉末熔融流平并固化后形成均匀、连续、平滑的涂层。

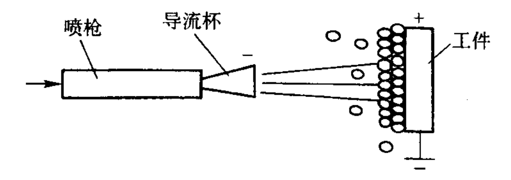


图 5.8-4　粉末静电喷涂原理图

设备：静电喷涂设备主要包括高压静电发生器、静电喷粉枪、供粉器、喷粉室、粉末回收装置、烘箱等。

工艺：金属表面静电喷涂工艺流程见图 5.8-5 。

材料：主要是热固性粉末。除了防腐、装饰作用外，还有绝缘、导电、阻燃、耐热等特殊功能的涂料。静电喷涂对粉末有以下要求：粉末疏松，流动性好，稳定的贮藏性，合适的细度（80～100 μm），分布范围越窄越好，球状粒子效果好，粉末是极性的或容易极化的粉种，粉末的体积电阻要适当，粉末涂料表面的电阻要高。

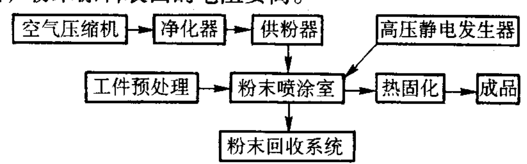


图 5.8-5　金属表面静电喷涂工艺流程图

应用范围及实例：家用电器工业、机电工业、轻工业、石油化工以及建筑五金、仪器仪表等。

电冰箱箱体静电喷涂的主要工艺如下：上工件→前处理→干燥→静电喷涂→固化→冷却→卸件。

优缺点、前景：静电喷涂的主要优点是工件不需预热，



粉末利用率高（≥90%），涂层较薄（40～100 μm），涂膜厚薄均匀且易于控制，无流挂现象，适于大批量生产。在防腐、装饰及各种功能涂层方面应用广泛。主要缺点是涂膜较薄，不适于强腐蚀介质环境，需要专门的烘干室烘干，烘干温度较高，需要封闭的涂装室和回收装置，不适宜形状复杂工件和大工件。

3.2　流动浸塑法

原理：流动浸塑法也称流化床法，其基本原理是利用工件的热容量进行塑料粉末的熔覆，是粉末涂料施工中用得比较多的方法。先将塑料粉末放入底部透气的容器即流化槽中，槽下通入的压缩空气使塑料粉末沸腾并悬浮于一定高度，而后把预先加热到塑料粉末熔点以上温度的工件浸入流化槽中，塑料粉末就均匀的黏附到被涂工件的表面上，浸渍一定时间后取出并进行机械振荡，除掉多余粉末，然后送入塑化炉经流平、塑化，最后出炉冷却，从而得到均匀的涂层。

流化浸塑的原理见图 5.8-6，浸润条件与膜厚的关系见图 5.8-7。

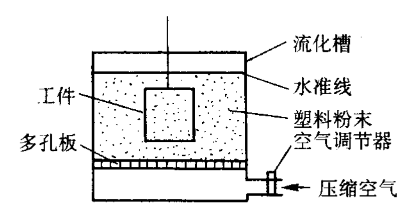


图 5.8-6　流动浸塑的原理

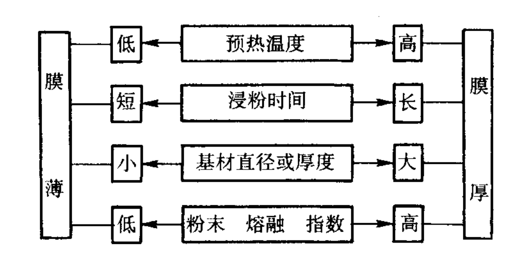


图 5.8-7　浸润条件与膜厚的关系

设备：包括预热炉和流动浸渍槽。

工艺：工件→预处理→预热→浸塑→塑化→冷却→产品。

影响流动浸塑法的工艺因素主要是：工件的预热温度、浸涂时间、工件的形状和热容量、粉末的粒度和熔化温度等。工件预热后浸入流化床的粉末中。塑化是为了使浸塑后未熔融的粉末熔融流平，完全固化，从而得到平整的表面。塑化后的工件出炉后进行冷却，有些树脂品种需要用水等冷介质处理以提高涂膜的光泽、力学性能。

材料：大多数热塑性和热固性塑料粉末都可以使用流动浸塑法，常用的粉末涂料见表 5.8-3。

表 5.8-3　流动浸塑常用的粉末涂料

种类	简介	优点	缺点
聚乙烯	流动浸塑的主要原料	成本低、加工性好、耐化学性好	耐热性不足
聚氯乙烯	加热过程有发烟现象	耐化学性好	耐热性不足
聚酰胺	流浸用的主要是尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 12	耐磨性好、自润滑性好、耐油性好	耐强酸性差

应用范围及实例：流动浸塑在交通道路、建筑、电器通信、管道材料、养殖、家庭、办公等方面用途广泛。钢管流动浸塑工艺流程如下：钢管→表面清理→脱脂→酸洗→水洗→中和→水洗→热水洗→磷化处理或上底漆→预热→浸塑→塑化→冷却→检查→包装。

优缺点：流动浸塑法工艺上省能源、无污染、效率高、质量好、涂层厚等优点，涂膜的耐久性、耐腐蚀性和外观均较好，粉末涂料损耗少，设备简单，投资少。其缺点是不易涂覆约 75 μm 以下膜厚的涂层，工件必须进行预热，主要适用于热塑性涂料。

3.3　静电流浸法

原理：静电流浸法是综合了静电喷涂和流动浸塑的原理而设计的一种方法，该法在流动浸塑槽的多孔板上安装了许多电极，电极上有高压直流电通过，于是使流动浸塑槽中的空气电离而带电，带电的空气离子与塑料粉末撞击使塑料粉末带电，粉末粒子带负电荷，工件接地带正电荷，静电吸引作用使塑料粉末被吸附到工件表面，再经加热熔融固化即可形成涂层。见图 5.8-8。

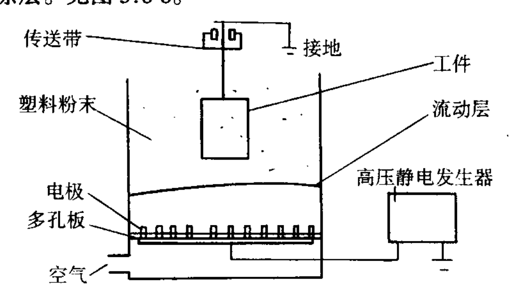


图 5.8-8　静电流浸法涂覆原理

设备：静电流浸设备包括静电流动浸塑槽、高压静电发生器、电气控制系统、集尘系统和塑化炉（水冷装置）。

工艺：工件准备→表面处理→静电流浸涂覆→加热塑化→冷却。

材料：静电喷涂的粉末原则上都可以用于静电流浸，但粒度范围较窄，其粒子大小以 20～100 μm 为宜。目前常用于静电流浸的粉末有聚乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、环氧树脂、环氧聚酯、聚酯等。

应用范围：主要用于线材、带材、电器、电子元件等形状比较简单、厚度较小的金属材料的防腐、绝缘及装饰涂塑，被涂物的尺寸应在流动浸塑槽的尺寸内，但带状物的长度无限制。

优缺点：静电流浸法具有效率高，涂层厚度可以控制、设备小巧、投资较少、操作方便等优点。缺点是不适于大型工件。

3.4　分散液喷涂法

原理：分散液喷涂法包括悬浮液喷涂和乳浊液喷涂两种。它是将树脂粉末、溶剂混合成分散液，用喷、淋、浸、涂等方法涂覆于工件表面上，然后在室温或干燥温度下使溶剂挥发，从而在金属表面形成一层松散的粉状堆积层，再在一定的高温下烧结，使其形成一整体膜，并与金属表面牢固结合，烧结后经冷却可再继续涂下一层。

设备：喷枪、烧结炉等。

工艺：制备分散液→工件表面预处理→涂覆→烧结塑化→淬火→针孔检验。

被涂工件应结构简单，在烘干温度以上的较高温度下不变形，骤冷不裂纹，表面应平整，不能有尖角、气孔；不便于喷涂的工件可以浸入分散液中浸涂，涂覆后应在室温下放



置一定时间以使溶剂充分挥发后再进炉烘烤；烧结塑化的温度和时间视工件大小、塑料材料、表面塑化情况定；最后一次烧结塑化后立即出炉，投入干净的冷水中淬火，淬火是为了降低塑料结晶度，增强涂层柔韧性；涂覆完毕后用火花检漏仪等仪器进行针孔检查，发现针孔要进行修补和再烧结。

材料：聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、氯化聚醚、聚苯硫醚等粉种其熔融黏度比普通热塑性树脂高很多，难以采用一般热塑性塑料的加工方法。可将粉末加热到熔点以上，使其由结晶相转变为无定形相，形成密实、连续、透明的弹性体，再通过降温转变为结晶相。

应用范围及实例：石油化工、日用品等防腐、减摩、防粘、装饰涂层。如：硫酸铝加热器的PPS涂覆，具体工艺如下：制备分散液→工件表面预处理→喷涂→烧结塑化→淬火→针孔检验。

优缺点：采用分散液喷涂法，可涂装比较复杂的工件，可得到性能优良的涂膜。缺点是施工费用较高，对于粉末要求高，必须能分散得很细。

3.5 粉末火焰喷涂法

原理：粉末火焰喷涂是在特殊设计的喷枪中利用燃气（乙炔、氢气、煤气等）与助燃气（氧气、空气）燃烧产生的热量将塑料粉末加热至熔融状态及半熔融状态，在运载气体（常为压缩空气）的作用下喷向经过预处理的工件表面，液滴经流动、流平形成涂层。塑料粉末火焰喷涂示意图见图5.8-9。

设备：塑料喷涂装置一般由塑料火焰喷枪、送粉器、控制部分组成。为了防止塑料粉末在火焰中燃烧分解，在喷塑枪喷嘴的设计上实现了在火焰与粉末流之间加了一道由冷却空气或惰性气体流形成的气幕，来防止粉末与火焰过早接触混合，减少火焰与粉末间的热交换。

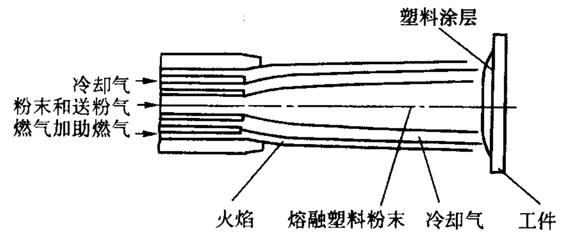


图5.8-9 塑料粉末火焰喷涂示意图

工艺：工件预处理（喷砂、磷化等）→工件预热（＞100℃）→火焰喷涂→工件冷却（空冷、水冷）→涂层检验→成品。

塑料喷涂过程中的工件表面预处理和预热是比较关键的步骤。在成膜过程中，熔体的黏度应尽可能低，这主要通过提高烘烤温度来降低熔体的黏度。不同预热温度条件下聚乙烯粉末喷涂层与金属基体结合性实验表明：金属基体预热温度在250～300℃时，塑料涂层与金属基体的结合强度出现最大值，此温度大大超过聚乙烯的的熔点。

喷涂的工艺参数主要有：燃气和助燃气的流量、喷涂距离、工件的预热温度、空气的流量等。

采用火焰喷涂工艺，可以获得防腐、耐磨、减摩等多种性能涂层。喷涂粉末可以是单一的塑料粉末或树脂改性粉末，喷涂粉末也可以是复合粉末，可以将金属、陶瓷等粉末与塑料粉末混合后实施喷涂，以改善涂层性能。实验表明，在高密度聚乙烯粉末（HDPE）中添加5%～30%体积的Fe-Ni-B合金粉末获得的喷涂层，其耐磨性、导热性和承载能力均得到显著提高。在无润滑剂的滑动摩擦情况下，涂层摩擦因数降低了1.2～1.5倍，相对耐磨性提高了7.3～18倍；添加5%～10%体积的粉末固体润滑剂，涂层摩擦因数从0.38降至0.19；而在润滑剂存在的条件下，摩擦因数降低得更多。

目前，塑料粉末火焰喷涂技术已经应用于化工、纺织、食品机械等行业，在防腐、减摩、耐磨等方面发挥作用。

塑料火焰喷涂技术应用于大型钢结构，喷涂效率低是一方面，预热往往存在一些困难。为此，人们研究开发出了新型的塑料粉末，降低预热温度或采用不需预热的粉种。另一个有效途径是开发不预热喷涂技术。不预热喷涂技术是在金属表面预涂一层胶黏剂，再直接在胶黏剂表面喷涂塑料粉末以获得涂层的方法。选用改性环氧类胶黏剂作为底胶，采用调整的喷涂枪头进行喷涂，可以得到了流平良好的聚乙烯喷涂涂层，涂层与基体结合良好，剥离实验中涂层多为内聚破坏。

典型不预热塑料粉末火焰喷涂工艺流程如下：工件预处理（喷砂、磷化等）→用刷涂、辊涂的方式在金属基体上均匀涂布一层底胶→火焰喷涂→工件冷却（空冷、水冷）→涂层检验→成品。

材料：喷涂用的粉末应能满足如下要求：粉末的形状应有良好的气体输送性、材料的熔融温度和热分解温度的温差要大，否责容易造成材料过热分解，粉末不能是易分解、易燃烧的微细颗粒，为了便于形成涂层，熔融温度应低，材料的收缩变形要小。能够喷涂的塑料粉末范围较广，如聚乙烯、聚丙烯、尼龙、环氧树脂等。

应用范围及实例：目前，塑料粉末火焰喷涂技术已经应用于化工、纺织、食品机械等行业，在防腐、减磨等方面发挥作用。如：某葡萄酒厂低温发酵车间的16个发酵罐是采用不锈钢焊接的，罐体直径2 400 mm，高5 400 mm，厚3 mm。使用后发现罐内壁出现点状腐蚀，使酒中铁离子超标，影响了产品质量。该厂使用涂刷涂料，使用一段时间后脱落。采用塑料粉末火焰喷涂技术在罐内壁喷涂聚乙烯和环氧树脂，效果良好。

优缺点：能涂覆的涂层厚度大；设备简单，投资少，操作方便；可现场进行施工修补各种涂层缺陷；适应性强，基材可以是金属，也可以是混凝土、木材等非金属材料；更换粉末颜色及品种方便。对于形状复杂的工件涂覆困难，现场喷涂对较大工件预热比较困难，粉末的烧损较大，靠手工控制，不易获得十分均匀的涂层。

3.6 高能、高速塑料热喷涂技术

一些用于金属、陶瓷喷涂的高能、高速热喷涂技术，如超音速火焰喷涂技术、等离子喷涂技术、超音速等离子喷涂技术、低压等离子喷涂等通过对喷枪进行调整也可以用于塑料粉末涂料的喷涂，并获得比较良好效果。

等离子喷涂技术是为了满足航空、火箭等尖端技术对高熔点、高强度涂层的要求而开发出来的，适于喷涂难熔金属陶瓷材料，等离子弧喷涂装置的热源高温区温度高达万度以上，可以熔化所有的物质。由于等离子弧的温度太高，采用等离子喷涂装置涂装塑料粉末时，为防止或降低塑料粉末过热分解程度，喷枪注粉装置与金属、陶瓷粉末不同，其位置处于等离子焰流温度较低的区域，也可以采用枪体外部送粉方式，如注粉装置位于喷嘴的前部一段距离，垂直于轴向方向向射流中送粉。实验表明，等离子喷涂层的性能与喷涂设备的功率、喷涂距离、喷涂前基体的预热温度有较大的关系，其中，基体的预热非常重要，聚酰胺粉末不同预热条件下涂层与基体结合强度见表5.8-4，说明，对于等离子喷涂与火焰喷涂一样，基体的预热对涂层性能影响很大。等离子喷涂技术用于塑料粉末，尽管采取了相应措施，但由于等离

子焰流的温度太高，送粉位置调整后还是靠近喷嘴，且等离子喷涂的速度并不很高，受热时间较长，因此，粉末容易出现局部过热氧化、分解。

表 5.8-4 基体预热温度对聚酰胺等离子喷涂层结合强度的影响

试样号	基体预热温度/℃	结合强度/MPa
1	50	1
2	150	13
3	180	13
4	220	10
5	300	9

如图 5.8-10 所示，一粒塑料粉末在等离子焰流中被加热，热量先由焰流传给塑料粉末表面，再由表面传向粉末心部，焰流温度越高、塑料的导热性越好，粉末的熔化会越快。尽管塑料的熔点低，但是其热导率很低，如聚酰胺的热导率为 0.29 W/（m·K），仅为金属钨热导率 110 W/（m·K）的1/379，因此，塑料粉末颗粒由表及里的传热过程非常慢，同时，塑料粉末的分解温度也非常低，表面温度超过其分解温度时，表面材料将会分解，而心部可能仍为固体，这样，难以通过提高塑料粉末表面温度的办法来加快热量在塑料粉末中的传递过程。低压等离子弧喷涂装置也可以用于喷涂塑料粉末。

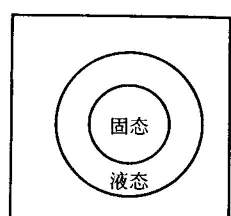


图 5.8-10 塑料粉末颗粒熔化示意图

超音速火焰喷涂技术是利用一种特殊的火焰喷枪所获得的高温、高速焰流来实施喷涂，适用于喷涂碳化钨等难熔材料，超音速焰流的速度可以高达 2 000 m/s 以上，用氮气将粉末由轴向送入该火焰，喷涂粒子被加热、加速喷射到零件基体上形成涂层。

超音速火焰喷涂适合喷涂金属及碳化钨涂层。对于塑料粉末，由于是采用轴向加粉，粉末被送入靠近喷嘴处的反应区，尽管粉末的飞行速度大大提高，粉末由氮气来输送，但低熔点的塑料粉末在约 3 000℃ 温度下被加热和加速的时间还是较长，多种塑料粉末，如 PPS、PEEK 的喷涂实验表明，粉末在喷涂过程中存在不同程度的氧化、分解，涂层中存在一定的孔隙，还有少量熔化不良的粉末粒子，这从涂层的红外光谱测试和显微结构观察中得到验证，但腐蚀实验表明，涂层的耐腐蚀性依旧非常优异。图 5.8-11 是超音速塑料粉末喷涂示意图。

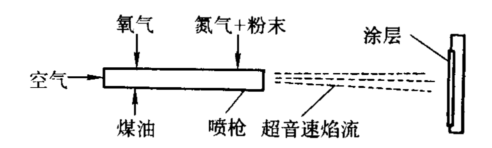


图 5.8-11 塑料粉末超音速火焰喷涂示意图

采用超音速等离子弧喷涂喷涂塑料粉末，注粉位置处于喷嘴前部温度较低的部位（低于 3 000℃），为了避免塑料粉末粘连在注粉器上，可以对注粉器采用冷却处理。由于喷涂速度高，使塑料粉末在焰流中的受热时间大为缩短，因而可以比较显著地降低塑料粉末的氧化、分解，由于熔粒喷涂速度大大提高，使其获得了很大的动能，因而涂层质量如致密度、结合强度均得到很大提高。

3.7 其他涂覆方法

除了上面所介绍的几种热喷涂方法外，还有空气喷涂法、真空吸引法等多种其他方法。

1）空气喷涂法　空气喷涂法是将工件加热到粉末熔融温度以上，再将塑料粉末用喷枪喷射到经预热的工件表面，再经烘烤流平或固化成膜。它主要用于管道和电器零件的涂覆。

2）真空吸引法　真空吸引法是使管道内部处于真空状态，利用真空吸引力使粉末涂料迅速吸进管道内部，粉末涂料因受热熔融而在管道内壁成膜。该方法在闭路循环体系内输送和涂装，真空吸引法适用于各种小口径管道内壁的涂装，可用于上下水管道、异型管、工矿企业用管道等，大多数粉种均可以使用。可以采用的管道材质是钢、铸铁、铝、不锈钢和玻璃等。

3.8 塑料涂覆层质量检验

检测项目一般应在规定的温度、湿度和厚度下进行。我国国标规定检测温度为（25±1)℃、相对湿度为（65±5)%；而国际标准则规定温度为（23±2)℃，相对湿度为(50±5)%；厚度按产品标准规定。

（1）成膜性能

1）固化条件在不同温度和时间的烘烤条件下，所制得的涂层经光泽、抗冲击、弯曲和杯突试验后，选取综合性能最佳的温度和时间作为固化条件。

2）烘烤过度按粉末涂料规定的固化条件，将烘烤时间延长一倍后，观察涂层是否会引起光泽、颜色、弹性和冲击性能的明显变化。测试方法可按照 ASTM D2454 方法进行。

3）涂层厚度的检测可以用千分尺、卡尺、测厚仪进行。方法详见 GB/T 1764。

4）针孔检查是利用高频电压火花放电原理检测涂层的均匀性和完整性。

光学性能：光泽的测定详见 GB/T 1743。颜色及外观的测定采用观察涂膜颜色及外观与标准色板、标准样品进行比较的方法来评定。

（2）力学性能

1）硬度　国际上一般采用铅笔硬度试验机来进行。铅笔硬度计：JISK 5400；Knoop 压痕硬度：美国 ASTMD 1474；Pfund 压痕硬度：美国 ASTMD 1474。

2）弹性　埃力克森试验又称为杯突试验，是涂层在不同变形条件下抗开裂或漆膜从基材剥离的试验，按压陷深度来评定。可表明涂膜的抗冲击性、附着力和柔韧性能。方法可详见 ISO 1520。

3）柔韧性的测定见 GB/T 1731。

4）耐冲击性的测定见 GB/T 1732。

5）附着力　划格法：JIS D0202；划圈法：GB/T 1720，涂层厚时不适用；划痕附着力：美国 ASTM D2197；平行沟线附着力：美国 ASTMD 2197；胶带附着力：美国 ASTMD 3359；划格试验：国际标准 ISO 2409；拉开试验法：GB/T 5210、国际标准 ISO 4624。

6）耐磨性　采用漆膜耐磨仪，在一定负荷下经规定的磨转次数后，用涂层的失重克数来表示。详见 GB/T 1768。

（3）化学性能

1）耐水性　浸水法：国标 GB/T 1733、美国 ASTMD 870、国际标准 ISO 1521；高湿度法：美国 ASTM D1735。

2）耐盐雾性　我国国标是采用喷嘴式的盐雾箱，要求能控制盐雾沉降量为每小时 0.4～1 g/80 cm^2，盐水浓度为



3.5%NaCl，盐水pH值在6.5~7.2；试验温度为（40±2）℃下进行。方法可详见GB/T 1772；美国ASTM D117。

3）耐一般化学药品性　参见GB/T 1733，GB/T 1763。

4）耐湿热性　采用调温调湿箱，控制温度在（47±2）℃，相对湿度96%±2%的条件下进行，按规定的时间取出后进行评定，方法可详见GB/T 1740。

5）抗污染性　方法可详见美国ASTM D2091。

（4）耐候性

1）人工加速老化试验根据测试要求，分别选用高压汞灯或带滤色镜的氙灯作为紫外线光源，对涂膜进行人工加速老化试验。有水存在时，紫外线引起涂膜的降解作用将变得更加明显。可参照ISO 2809、2810或GB/T 1765方法进行测试。

2）将作过“X”划线的待测样板放置于曝晒架上，使样板面朝南方并与地面成45°角，定期检查涂膜的粉化、光泽、附着力、变色、起泡和锈蚀等项目。参考漆膜耐候性评级方法：GB/T 1766；起泡：美国ASTM D714、国际标准ISO 4628/2；粉化：美国ASTM D659；细裂：美国ASTM D660；开裂：美国ASTM D661、国际标准ISO 4628/4；生锈：美国ASTM D610、国际标准ISO 4628/3。

编写：徐滨士（装甲兵工程学院）
时小军（装甲兵工程学院）

第 9 章　涂层选用原则与应用

正确地选择涂层材料是确保所需涂层性能的关键性工作。在选择涂层材料时，首先要考虑工件工况条件和涂层需具备的性能，还要考虑工件的材质、批量、经济性以及拟采用的热喷涂方法。根据涂层的功能，涂层大体可分为耐腐蚀涂层、耐磨损涂层、减摩与封严涂层、耐高温热障涂层、绝缘或导电涂层、尺寸修复涂层等。

经表面涂层后的工件在使用中引起失效的原因往往不是单一因素引起的，所以在满足工况条件要求和涂层性能之间不一定存在简单关系。应该详细分析工况条件，并根据参考文献或实验数据对涂层结构、物理、化学、力学等性能进行综合考虑，从而确定一种或几种涂层材料。

耐磨损涂层是表面涂层技术的主要应用领域之一。虽然涂层硬度与耐磨损性能之间有一个粗略关系，但硬度并不能完全代表表面涂层的耐磨性。因为不同的磨损类型对材料性能要求是不一样的，而且在磨损的同时常伴有冲击、腐蚀、疲劳和温度等影响。

表面涂层材料的选择不能盲目地追求高性能或高价格的涂层材料，造成不必要的浪费，材料价格的高低更不能作为选择涂层材料好坏的标准，相反应在满足工作条件要求的前提下，尽可能采用价廉的涂层材料，在批量生产时尤为重要。例如，能用镍基合金涂层材料就不用钴基合金涂层材料。

在选择表面涂层材料时，一般可按照下列步骤进行：

1）分析工况条件和零件性能，了解失效原因及对涂层性能的要求；

2）列出可供选择的涂层材料；

3）分析待选材料与基体材料的相容性及能够采用的热喷涂方法；

4）必要时进行实验室或现场试验；

5）综合考虑使用寿命、成本和工况条件，确定涂层材料；

6）确定表面涂层方法并制定涂层工艺。

下面结合应用要求简要介绍目前常用的涂层使用性能，为正确选择喷涂工艺提供参考。

1　涂层性能

一般，采用热喷涂层的主要目的有以下几种：①耐腐蚀涂层；②耐磨损涂层；③减摩与封严涂层；④耐高温热障涂层；⑤绝缘或导电涂层；⑥尺寸修复涂层等等。不同的目的应选择不同的涂层。

1.1　耐腐蚀涂层

耐腐蚀涂层材料的选择比较复杂。零件的工作状态、工作温度、工作环境和各种腐蚀介质都增加了对涂层材料的要求。腐蚀环境可能是水溶液、气体或各种化学介质，还可能具有宽广的温度范围。在有燃气存在的条件下，燃烧的气体或未燃烧的燃料也可能在适当的温度下与其他物质发生反应，形成很复杂的腐蚀环境。防腐蚀的机理基本上有三种：

1）排斥腐蚀环境　这主要是依赖于涂层不渗透腐蚀介质，并不与腐蚀介质发生反应。

2）防止电化学腐蚀　也就是利用基体金属和涂层材料的性质，根据其氧化-还原电位，决定涂层对基体是阴极还是阳极，以及其电极电位如何等。涂层和基体材料若匹配不当就可能造成电化学腐蚀，表 5.9-1 列出了某些金属元素在 25°C 时的标准电极电位。

3）抑制腐蚀作用　通过使用化学腐蚀抑制剂作为喷涂层的密封剂可以起到某些防护作用。这种方法是对多孔状喷涂层用腐蚀抑制剂或用无机密封剂填充。使用较薄的涂层就能达到完全排斥腐蚀环境的要求。在某些情况下，耐腐蚀金属也可以作为防腐蚀涂层，但大多数是采用氧化物陶瓷作为防腐蚀涂层。

耐腐蚀涂层主要有如下几种。

（1）耐大气腐蚀涂层

这类涂层耐下述条件的腐蚀，金属或合金暴露在户外或室内的大气中，但是不能浸渍在液体中，涂层在大气中能抵抗风、雨、阳光和其他气候变化条件的腐蚀。所有的质量评定都以户外暴露获得的结果为依据。在户外使用的涂层在室内也能很好地使用。

这类涂层有：

1）耐工业气氛的涂层　这种涂层能承受具有烟尘或化学烟雾（如大城市和重工业区等）的恶劣气氛。

2）耐海洋气氛腐蚀的涂层　这种涂层能承受海洋附近或具有盐雾条件下的腐蚀，这种气氛中具有大量的盐分而且是潮湿的。

3）耐农村大气腐蚀的涂层　农村大气中虽然没有工业烟雾和海洋性气候的盐雾，但含有少许的污染物。

表 5.9-1　某些金属元素在 25°C 的水溶液中的标准电极电位

镁	Mg^{++}/Mg	-2.38
铝	Al^{+++}/Al	-1.66
锰	Mn^{++}/Mn	-1.05
锌	Zn^{++}/Zn	-0.763
铬	Cr^{++}/Cr	-0.56
铁	Fe^{++}/Fe	-0.44
钴	Co^{++}/Co	-0.28
镍	Ni^{++}/Ni	-0.23
铁	Fe^{+++}/Fe	-0.05
氢	H^{+}/H	0
铜	Cu^{++}/Cu	+0.47
钯	Pd^{++}/Pd	+0.82
铂	Pt^{+}/Pt	+0.86
金	Au^{+}/Au	+1.5

（2）耐浸渍腐蚀涂层

浸渍腐蚀是金属或其涂层暴露在液体中并且是全部或部分、或二者交替地受到浸渍，防腐蚀涂层必须能够耐液面以上或液面以下环境的腐蚀。这类涂层有如下几种。

1）耐食用淡水的涂层　这种涂层耐淡水，并且不能改变水的化学成分，以免不适于食用。

2）耐非饮用淡水的涂层　这种涂层耐非饮用淡水，水温不超52℃，pH值为5～10。

3）耐热淡水涂层　这种水系非饮用水，水温在52～204℃，pH值为5～10。

4）耐盐水腐蚀涂层　这种涂层可以全部或部分浸在静止的或运动的食盐水或海水中。

5）化学和食品工业使用的涂层　这种涂层能耐诸如油、燃料和溶剂等的化学作用，并且能耐各种食品的腐蚀，但不能改变食品的化学成分和味道。

上述两种耐腐蚀涂层可以采用电弧喷涂（包括高速电弧喷涂）或火焰喷涂锌、铝和锌铝合金来制备。

(3) 耐化学腐蚀涂层

这类涂层能承受各种酸、碱、盐类的溶液、蒸汽和固体的腐蚀。这类涂层主要是各种铁基、镍基和钴基合金，自熔剂合金，有色金属，氧化物陶瓷，碳化铬和碳化钨等金属陶瓷。由于热喷涂层都有一定的孔隙率，所以，各种涂层必须进行填充密封处理。密封剂本身也必须耐化学介质的腐蚀。

1.2　耐磨损涂层

零件磨损通常都伴随着温度升高，其原因或是由于摩擦引起的或是与工作环境有关。一般情况下，耐磨涂层应用在遭受撞击磨损的条件下或腐蚀环境中。因此，作为耐磨涂层必须坚硬、不易破碎，而且具有一定的耐热和耐化学介质腐蚀的性能。许多碳化物、氮化物、氧化物、镍基或钴基合金都具有这些性能。

由于使用环境、工作温度和磨损条件的不同，磨损的情况比较复杂，归纳起来有如下4种情况。

(1) 黏着磨损

这种耐磨涂层主要作为软轴承和硬轴承表面使用。

1）软轴承表面　这种涂层可以使润滑剂中携带的磨料粒子嵌入涂层内，也能使轴承表面的基准线变形。软轴承成本较低，但必须进行很好的润滑，否则磨损速度太快。

2）硬轴承表面　这种涂层可以用作高耐磨和硬轴承材料，能耐磨料磨损，减少划痕和划伤，可用于高负荷低速度的硬轴承表面上。

(2) 磨料磨损

1）耐磨料粒子磨损的涂层　这种涂层能耐滑动表面之间的外来粒子的切削和犁削作用，故涂层的硬度大于外来磨料粒子的硬度。在高温下使用的涂层，其工作温度为540～845℃，在低温下使用的涂层，其工作温度在540℃以下。

2）耐硬面磨损的涂层　这种涂层能耐硬面或含有硬磨料的软面滑动磨损。涂层需光滑以减小磨损程度，还应具有适当的摩擦系数。在高温下使用的涂层，其工作温度为540～845℃，在低温下使用的涂层，其工作温度在540℃以下。在低温使用的耐硬面磨损的涂层中，还包括耐纤维和纺织线磨损的涂层。

(3) 表面疲劳磨损

1）耐定向运动磨损的涂层　这种涂层能承受在轨道上滑动、滚动或撞击引起的磨损，并足以承受连续的撞击磨损。

2）耐无定向运动磨损的涂层　这种涂层能耐相互接触的表面发生小量位移引起的振动摩擦，由于接触摩擦系统无定向运动，涂层的磨损是很难预料的，振动是这类磨损中最常见的现象。这种涂层也分为高温下使用和低温下使用的两类。

3）耐气蚀涂层　这种涂层能够承受由于液体流的空穴造成的机械冲击磨损，并具有韧性高、耐磨和耐腐蚀性能。

(4) 冲蚀磨损

这种涂层耐尖锐和坚硬粒子的冲蚀。这些粒子由气体或液体传递并以一定速度运动。当粒子的冲蚀角度小于45°时，粒子沿表面飞行而产生磨料磨损。这时对涂层硬度的要求是主要的，当粒子的冲蚀角度大于45°时，涂层的韧性则是主要的。这种涂层也有在高温和低温条件下使用的两种类型。

1.3　机械零件间隙控制涂层（可磨耗密封涂层）

由气体在压力之下驱动的机器其机械效率取决于转子的密封能力，密封能力高可以减小或防止气体的泄漏，因此，要求转子与定子之间具有非常紧密的配合间隙。由于转动零件在工作条件下可能延伸或膨胀，而与静止零件发生碰撞，所以，要制造具有紧密间隙的机器是很困难的，但使用可磨耗密封层即可解决这一问题。方法是在静止零件上喷涂一层可磨耗封严层，通过转动部分的零件，使涂层形成紧密尺寸配合的密封通道。

典型的可磨耗涂层用于喷气发动机压气机匣和涡轮机匣上。涂层应有足够厚度，以使发动机装配时，转子叶片和机匣之间互相搭接。当发动机起动时，叶片顶端与涂层磨擦，磨去一些涂层，形成通道，而叶片本身不受损伤，由于涂层适应叶片径向和轴向移动，每个叶片的顶端都能在涂层中获得最佳密封。在设计可磨耗涂层时，必须解决两个根本对立的要求，即涂层不仅是可磨耗的，而且必须耐气流的冲刷和粒子的冲蚀。因此有必要比较涂层的可磨耗性能与抗冲蚀性能，表5.9-2给出了几种常用的可磨耗密封涂层材料及性能，以及耐热性能和抗化学腐蚀性能。

1.4　耐高温热障涂层

(1) 耐高温涂层

这类涂层能改善基体零件的高温工作条件，并能承受高温条件下的化学或物理分解作用或由于腐蚀造成的化学损坏。

1）耐大气氧化涂层　这种涂层能防止基体由于高温氧化造成的损坏。涂层的熔点高于工作温度，在工作温度下具有低蒸气压。不要求涂层承受机械磨损。

2）耐气体腐蚀涂层　这类涂层能保护基体使之免于暴露在高温腐蚀气体中。必须考虑到气体与涂层发生反应时，要防止形成吸附氧化物，或形成易碎的成分或穿透涂层侵蚀基体。不要求这种涂层具有承受机械冲击或磨损的作用。

3）耐高温（850℃以上）冲蚀涂层　这类涂层能耐高温同时也要能耐粒子冲蚀。在高温下的高速粒子和高压气体形成各种恶劣环境，因此，涂层必须能承受由运动着的尖锐和坚硬的粒子所造成的冲蚀。当粒子的冲蚀角度小于45°时，粒子沿表面产生磨料磨损，故要求涂层具有高硬度；当粒子的冲蚀角度大于45°时，要求涂层具有高的韧性。

4）热障涂层　这类涂层具有较低的热传导性能，此种热障作用可以防止基体材料达到其熔点，也具有转移辐射热的作用。

(2) 耐熔融金属侵蚀涂层

这类涂层能承受熔融金属的腐蚀，并对熔融金属不发生润湿作用。如耐熔融的锌、铝、钢和铁，以及铜等的涂层。

表5.9-3为几种典型的耐高温热障涂层选用的材料与喷涂方法。

1.5　绝缘或导电涂层

热喷涂层也可以作为导电体使用，如印刷线路和炉子加热元件的触点。氧化物和有机塑料的热喷涂层可作为电绝缘体。表5.9-4为几种典型的电绝缘或导电涂层选用的材料与喷涂方法。基体材料的电性能受到喷涂材料影响。喷涂材料一般应根据材料的已知性能和它的使用状态来选择。



表 5.9-2　可磨耗密封涂层

涂层名称	喷涂方法	涂层硬度	喷涂态涂层表面粗糙度/nm	最高使用温度/℃	说　明
聚苯酯-硅铝	等离子喷涂	HR15Y 55-65	600 ~ 900	340	涂层中含约 55%（以体积计）的硅铝和 45%的聚苯酯，涂层的孔隙率约 2%
镍-石墨	粉末火焰喷涂	HR15Y 10-40	1 000 ~ 1 300	480	以镍-铝为底层，涂层中含石墨约 15%（以体积计），余为镍或镍的氧化物，孔隙率约为 25%
镍-石墨	粉末火焰喷涂	HR15Y 75-80	1 000 ~ 1 200	480	以镍-铝为底层，涂层中含石墨约 12%（以体积计），其余为镍或镍的氧化物，孔隙率约为 25%
氮化硼-镍、铬、铝	粉末火焰喷涂	HR15Y40-50	900 ~ 1 300	815	以镍-铝为底层，涂层中含氮化硼约 25%，其余为镍-铬-铝合金，孔隙率约 25%
镍-铝	粉末火焰喷涂	HR15W 32 ± 5	1 000 ~ 1 500	815	以镍-铝为底层，采用特殊的喷涂方法制备孔隙率较高的铝-镍涂层
镍、铬-铝	粉末火焰喷涂	HRB85	300 ~ 400	1 040	涂层为含铝 6%的镍铬合金

表 5.9-3　几种典型的耐高温热障涂层

涂层类型		选用的涂层和工艺方法		
		火焰丝喷涂	火焰粉喷涂	等离子喷涂
耐高温涂层	1）耐大气氧化	镍-铬合金、镍-铝、铝	镍-铬-铝	镍-铬合金、镍-铬-铝
	2）耐气体腐蚀	镍-铬合金、铝	镍-铬-铝	镍-铬合金、镍-铬-铝
	3）耐高温（850℃以上）腐蚀	—	—	白色氧化铝、氧化锆、锆酸镁、锆酸钙
	4）热障	—	—	灰白色氧化铝、氧化锆、锆酸镁、氧化锆-镍-铝、锆酸镁-镍-铝、锆酸镁-镍铬-铝
耐熔融金属涂层	1）耐熔融锌	—	—	钨、灰色氧化铝、锆酸镁
	2）耐熔融铝	—	—	灰色氧化铝、锆酸镁
	3）耐熔融钢、铁	钼	—	钼、锆酸镁
	4）耐熔融铜	钼	—	钨、钼、灰色氧化铝、锆酸镁

1）导电涂层　这类涂层必须具有良好的导电性能和低电阻。

2）介电涂层　这类涂层必须具有阻止电流通过的绝缘体作用。击穿涂层的强度（通常以单位长度上的电压表示）和容许的电导是介电强度的表征参量。

表 5.9-4　几种典型的电绝缘或导电涂层

涂层类型		选用涂层与喷涂方法			
		丝材火焰喷涂	粉末火焰喷涂	冷喷涂	等离子喷涂
导电涂层		铝、铜	铜	铝、铜	铝、铜
介电涂层			白色氧化铝、氧化铝-氧化钛		白色氧化铝、氧化铝-氧化钛、氧化铬-氧化硅
屏蔽涂层	无线电频率屏蔽	铝、锡、锌	铜	铜、铝、锡、锌	铜、铝
	原子能屏蔽	铅、钢	钢	钢	钢、硼化物



3）屏蔽涂层

① 无线电频率屏蔽涂层。这种涂层必须能接收干扰无线电频率并将其传导到大地，能对无线电频率起屏蔽作用使超高频通过。

② 原子能屏蔽涂层。这类涂层通过阻止热中子或 γ 射线的通过，对射线起屏蔽作用。高原子密度的材料，如铅和钢能有效地屏蔽 γ 射线。吸收中子较好的一些元素有硼、氢、锂和镉，其中以硼和硼化物最好，这种材料可以用热喷涂的方法喷涂，并具有吸收热中子的能力，而不产生大量的次级强烈的 γ 射线。

1.6 修补涂层

这些涂层可用于磨损的零件或加工不当（如错误的加工、毛坯有缺陷等）零件尺寸超差的修复，涂层应具有和基体材料相同的性能。零件的修复一般应先进行机械加工，达到适当的光滑程度后再喷砂和喷涂。对涂层性能的要求主要取决于使用，例如要求耐磨、耐腐蚀、耐热或涂层材料与基体相同等。

2 热喷涂层在航空航天领域的应用

热喷涂技术在航空、航天工业中应用历史久，范围广，涂层品种多，而且技术含量高。尽管航空、航天领域中飞机发动机、宇宙火箭等工作条件十分恶劣，对涂层可靠性要求非常苛刻，但当代航空发动机中一半以上的零件都有涂层（零件数已达 1 000 个以上），主要用于耐磨、耐腐蚀、抗氧化、封严。表 5.9-5 给出热喷涂技术在航空航天中的部分应用。

表 5.9-5 热喷涂技术在航空航天中的部分应用

领域	零部件	喷涂方法	涂层材料	涂层用途
火箭技术	火箭头部和喷管	等离子喷涂	Al_2O_3、ZrO_2、W	耐热、抗冲蚀
宇宙飞行器	喷气推进弹体整流罩	等离子喷涂	Al_2O_3、ZrO_2	绝热
	宇宙研究装置	等离子喷涂	Al_2O_3、ZrO_2、W 金属、氧化物及碳化物	防粘连、绝热、热辐射
	超短波天线	等离子喷涂	Al_2O_3	绝热、绝缘
航空	喷气发动机蜗轮及压气机	等离子喷涂、HVOF	Co-WC、TiC、Cr_2O_3	耐冲蚀
	叶片	等离子喷涂、HVOF	Ni-Al、NiCrBSi	耐热
	燃气蜗轮叶片	等离子喷涂	Ni-Al、Al、Al_2O_3	耐热
	燃烧室内衬	等离子喷涂	CoCrAlY、MgO·ZrO_2	耐热
	起落架轴颈	等离子喷涂、HVOF	硬质碳化物及其合金	耐磨
	机翼及机身承力结构	等离子喷涂	纤维增强复合材料	强度、刚度
	前整流舱	等离子喷涂	聚苯酯、硅铝	滑动、封严
	机匣	等离子喷涂	镍包石墨、镍包硅	耐磨、润滑可磨、封严

对于发动机的绝热涂层，过去一般采用稳定型的 ZrO_2（稳定剂为 Y_2O_3，MgO，CaO，CeO 等）工作层材料和 CoNiCrAlY 高温粘结底层材料，采用通过等离子喷涂制备两层或数层梯度结构涂层。自 20 世纪 80 年代末至 90 年代初，由于新的涂层技术——电子束物理气相沉积技术（EB-PVD 法）的开发成功，制备的热障涂层（TBC）为柱状晶结构，与粘结底层结合牢固，涂层表面光洁，使用寿命高于等离子喷涂层一个数量级。关于热障涂层的粘结底层加陶瓷涂层结构，我国目前主要采用两层涂层结构（CoNiCrAlY 底层 + 稳定型 ZrO_2 工作层），并已应用在新型发动机燃烧室、加力燃烧室等热部件上。目前对热障涂层的改进主要从多层或梯度功能涂层的设计、粘结底层的预氧化处理、热障陶瓷工作层的渗铝处理、陶瓷工作层激光改性处理等方面研究和发展。

发动机封严涂层随着热端高温气流温度的逐级提高，使用温度从 300～1 100℃，目前最高温度可达 1 350℃。AlSi-聚苯酯，镍-石墨，镍-硅藻土，NiCrAlY-BN，Y_2O_3 稳定 ZrO_2-BN 等复合粉末涂层，已获得成功应用。其中，尤以高温封严涂层制备和工作条件最困难。要求其厚度达 2～3 mm，喷涂时必须严格控制涂层应力的产生。另外，要承受 1 000～1 350℃高温，遭受 2～3 倍音速的高温气流冲刷，受到超过300 m/s线速度叶片尖部刮削而不发生剥落。故涂层必须耐高温、抗氧化、耐热振、结合强度高，化学惰性，而且质软（46～108 HV），多孔（孔隙率达 25%～30%）。

航空发动机某些零部件的磨损问题也是十分严重的，在服役期间，有的发动机低压转子转速 5 000 r/min，高压转子转速 15 000 r/min，并在极高负载和各种频率的振动下工作，从而产生各种磨损，这些磨损仅靠改变基体材料是达不到要求的。据英国 RR 公司统计，1976 年前发动机零部件 60% 因磨损而报废，采用耐磨涂层后报废率降到 30%，目前采用气体爆燃喷涂和 HVOF 喷涂涂层已有 50 多种在航空产品零件上获得应用，如高低压压气机叶片、蜗轮叶片、轮载封严槽、齿轮轴、火焰筒外壁、衬套、副翼滑轨、制动装置等。目前国内开发的某新机种上，规定采用于几种热喷涂层（主要是耐磨涂层）数百个零件，其中四种最关键的耐磨涂层必须采用结合强度好、涂层致密度高的气体爆燃喷涂和 HVOF 喷涂工艺制备。表 5.9-6 为气体爆燃喷涂在国内航空方面的应用。

表 5.9-6 气体爆燃喷涂在国内航空方面的应用

零部件	涂层材料	涂层应用效果
发动机蜗轮轴	NiCrBSi-Ni-Al	磨损报废，重新使用
蜗轮叶片叶冠	X-40	磨损超差，重新使用
发动机燃油导管	NiCrSi	耐磨，延长使用寿命
压气机叶片阻尼台	Co-WC	耐微振磨损
三叉戟发电机轴	Co-WC	耐磨一年以上
三叉戟机翼滑轨	Ni_3Al-WC	磨损，喷涂后使用
三叉戟前轮轴、套筒	Co-WC	磨损，喷涂后使用



3　热喷涂层在冶金领域的应用

热喷涂技术在钢铁工业的应用已有相当长的历史。从西方发达国家钢铁工业中热喷涂技术应用的对象来看，各式各样的辊子占全部热喷涂部件的 85% 以上，取得极显著的技术经济效果。如 Co-WC 喷涂的张紧辊，其寿命由镀硬铬使用的两个半月延长到 5 年，停机检修时间和费用仅为原费用的 1/10。退火炉导辊，过去平均每月停机 30 min 进行检修，喷涂后则可保持 3 年内不检修，并极大地提高带钢的品质。日本钢铁公司热喷涂退火炉辊的比例，从 1982 年的 20% 上升到 1989 年的 100%，而带钢因辊面结瘤引起的废品率则由 80% 下降到零。各种热喷涂钢铁用辊类部件见表 5.9-7。

表 5.9-7　热喷涂在各种辊类部件的应用

部件名称	喷涂材料	喷涂方法	涂层厚度 /mm	涂层硬度 HV	最高工作温度/°C	中间层材料	结合强度 /MPa
炉辊（CAL，CGL）	50% SiO_2-ZrO_2 CoCrAlY-Al_2O_3 CoCrAlY-Y_2O_3 + CrB_2	等离子喷涂 爆炸喷涂	1.0	400 700 1 000			40 100 100
镀锌导辊（CGL）	Co-WC	HVOF	1.0	1 300			150
炉辊（APL）	5.5BN/Ni-14Cr-8Fe-3.5Al 21Bentonite/Ni-4Cr-4Al 20SiO_2-80CoNiCrAlY 44SiO_2-28CaO-17MgO-MnO	火焰喷涂	1.0～2.5 1.0～2.5 0.2 0.2				
炉辊（CAL，CGL）	WC-Co WC-NiCr	爆炸喷涂			540（无氧） 450（有氧）		
炉辊（CAL，CGL）	Cr_3C_2-NiCr Cr_3C_2 + MCrAlY Co-Cr-Ta-Al-Y + 氧化物 Al_2O_3 Ni-Cr-Al-Y + Al_2O_3 氧化物	爆炸喷涂			850（无氧） 750（有氧） 1 200（无氧） 850（有氧） 1 250（有氧） ≥1 300（有/无氧）		
炉辊（CAL）	Co-25Cr-10Ta-8Al-0.8Y	爆炸喷涂		1 000			
炉辊（CAL）	Co-Cr-Ta-Al-Y-（Al_2O_3-Cr_2O_3） Co-ZrO_2-SiO_2	等离子喷涂		350	1 100 1 000	CoNiCr-AlTaY	100
炉辊（CAL）	Co 基-氧化物-碳化物金属陶瓷 Cr_3C_2-25NiCr ZrO_2-SiO_2 Cr_3C_2-20NiCr Al_2O_3-50Cr_2O_3 ZrO_2-Y_2O_3	等离子喷涂		700 700 776 270	1 050 950 900 950	无 无 NiCrAlY NiCrAlY	100 95 95 7.4 2.0

注：CAL—连续退火炉（continuous annealing line）。
CGL—连续热镀锌生产线辊（continuous galvanizing line）。
APL—不锈钢带退火酸洗生产线辊（stainless steel strip annealing-picking line）。

（1）连续退火炉辊

汽车用外壳薄板和硅钢片板材表面质量要求极高，不允许有任何划痕和缺陷。故生产中各个工艺环节对与钢板接触传动的炉辊表面状态提出严格要求。在宝钢薄板生产线上采用 HVOF 技术在连续退火炉辊表面喷涂 NiCr-Cr_3C_2 作抗积瘤涂层，该涂层具有耐磨、耐高温、自清洁作用。使用效果达到日本同类产品水平。在武钢硅钢片生产线上采用等离子喷涂 NiCr-8%Y_2O_3/ZrO_2 涂层用于硅钢片高温连续退火炉辊防积瘤。该辊长 2 700 mm，工作部位长 1 500 mm，辊径 ϕ20 mm，工作温度 860～920°C，工作介质为氮氢还原性气氛并具有不同露点。使用结果表明陶瓷涂层炉底辊寿命超过 6 个月，最长达 2 年。涂层抗积瘤效果明显，硅钢片表面质量达



到武钢设计要求。

(2) 热浸镀生产线沉没辊

采用森吉米尔(Sendzimir)法进行薄板钢带连续热浸镀锌(CGU)和热浸镀铝、锡等金属熔液生产线中(见示意图5.9-1)。熔液坩埚中工作的沉没辊和稳定辊等均遭受694～800°C铝熔液和452～570°C锌熔液侵蚀，同时钢带由辊面带动的运动速度高达35～40 m/s。合金辊一般在铝熔液中寿命仅为2～3天，锌熔液中则仅10天左右就会产生很深的磨痕和蚀坑，划伤带钢表面使废次品率增加。采用等离子喷涂 $Al_2O_3 + TiO_2$，$MgO\text{-}ZrO_2$，$MoAl_2O_4$ 与 NiCrAlY 形成的梯度涂层(总厚达1 mm)，以及用 HVOF 喷涂 Co-WC 涂层作为沉没辊和稳定辊工作层。由于涂层材料与铝、锌熔液不润湿和不产生化学反应，上述两种工艺涂层分别在连续热浸镀铝、锌生产线坩埚中运动的寿命提高3～4倍。该类涂层还可用在熔融 Cu、钢液方面作锭模、运输槽、坩埚内壁涂层和热电偶套管、搅拌器、支架等保护层。

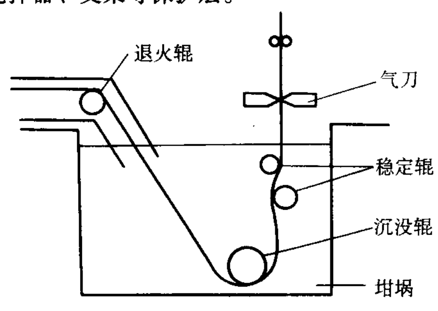


图 5.9-1 连续热浸镀锌、铝生产线示意图

(3) 热轧工具

大口径无缝钢管($\phi219 \sim \phi4\ 377$ mm)自动轧管机所用的轧管机顶头，传统采用 Cr17Ni2Mo 整体铸造的耐热马氏体不锈钢制造，顶头与970～1 050°C的钢管内壁以3～3.5 m/s速度相对位移，实际顶头表面温度高达1 050～1 150°C，使顶头高温硬度和强度急剧下降，表面氧化烧伤，产生结瘤、撕裂、拉伤、凹陷。其消耗量为每轧制千吨钢管耗顶头16 t。采用等离子喷焊技术，在锻制的45钢顶头基体上(如图5.9-2)喷焊Ni基高温合金+35%碳化钨焊层，厚度为1.2～1.5 mm。经包钢无缝钢管厂3年的实际生产验证，喷焊顶头平均使用寿命提高3～5倍。轧制每千吨钢管耗顶头降至3 t，年增效益达1 000万元以上。

其他工模具的应用，例如结晶器、高炉风机、热剪刃、压铸和挤压模具等。

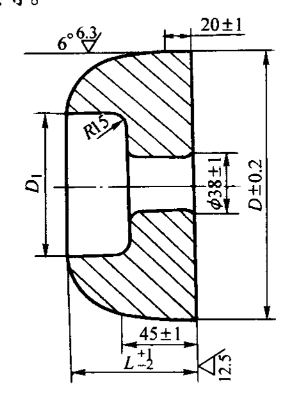


图 5.9-2 自动轧管机顶头

编写：李长久(西安交通大学)



参考文献

1 Arata Y, Ohmori A, Li G J. Thin Solid Films, 1988, 156: 315
2 Boch P, Fargeot D, Gault C, Platon F. Rev. Int. Hautes. Temper. Refract., 1981, 18: 85
3 Brindley W J. Miller R A. Surf. Coat. Technol., 1990, 43/44: 446
4 Chuanxian D. Bingtang H, Huiling L. Thin Solid Films, 1984, 118: 485
5 Friedrich C, Gadow R, Schirmer T. J. Thermal. Spray Technol., 2001, 10 (4): 592
6 Hawthorne H M, Arsenault B, Immarigeon J P, Legoux J G, Parameswaran V R. Wear, 1999, 225 - 229 (2): 825
7 Heintzc G N, McPherson R. Surf. Coat. Technol., 1988, 36: 125
8 Jones H. J. Phys. D, 1971, 4: 1675
9 Karthikeyan J, Berndt C C, Tikkanen J, Wang J Y, King A H, Herman H. Nanostruct. Mater., 1997, 9 (1-8): 137
10 Khor K A, Gu Y W. Mater. Sci. Eng. A, 2000, 277 (1-2): 64
11 Leigh S H, Lin C K, Berndt CC. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 80 (8): 2093
12 Li G J, Ji G C, Wang Y Y, Sonoya K. Thin Solid Films, 2002, 419: 137
13 Li G J, Li J L. Surf. Coat. Technol., 2004, 184: 13
14 Li G J, Li W Y. Surf. Coat. Technol., 2003, 162 (1): 31
15 Li G J, Li W Y. Surf. Coat. Technol., 2003, 167 (2-3): 278
16 Li G j, Ohmori A, Harada Y. J. Mater. Sei., 1996, 31; 785
17 Li G J, Ohmori A, Harada Y. Journal of Materials Science, 1996, 31: 785
18 Li G J, Ohmori A. J. Therm. Spray Technol., 2002, 11 (3): 365
19 Li G J, Sun B. Thin Solid Films, 2004, 450 (2): 282
20 Li G J, Wang W Z, He-Y. J. Am. Ceram. Soc., 2003, 86: 1437
21 Li G J, Wang Y Y. J. Therm. Spray Technol., 2002, 11 (4): 523
22 Li G J, Yang G J, Wang Z. Mater. Lett., 2003, 57 (15): 2130
23 Madejski J. Inter. J. Heat Mass Transfer. 1976, 19: 1009
24 Mepherson R. Shafer BV. Thin Selid Films, 1982, 97: 201
25 Mepherson R. Surf. Coat. Technol., 1989, 19/40: 173
26 Mepherson R. Thin Solid Films, 1984, 112: 89
27 Mostoyoy S, Crosley P B, Ripling E J. J. Mate., 1967, 2 (3): 661
28 Neiser R A, Smith M F, Dykhuizen R C. J. Thermal Spray Technol., 1998, 7 (4): 537
29 Ohmori A, Li G J, Arata Y. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst., 1990, 19: 259
30 Ohmori A, Li G J. Thin Solid Films, 1991, 201: 241
31 Osojic P, McPherson R. J. Am. Ceram. Soc., 1988, 71 (10): 891
32 Papyrin A. Ady. Mater. Process., 2001, 159 (9): 49
33 Schiller G, Henne R H. Lang M, Ruckdaschel R, Schaper S. Fuel cells Bulletin, 2000, 3: 7
34 Singhal S C. Solid State Ionics, 2000, 135: 305
35 Stewart D A, Dent A H, Harris S J. J. Therm. Spray Technol., 1998, 7 (3): 422
36 Vardell M, Vardelle A, Fauchais P, Boulos MI. AIChEJ, 1983, 29: 236
37 Yamamoto O, Arachi Y, Takeda Y, et al. Solid State Ionics, 1995, 79: 137
38 American Welding Society. Thermal spraying: Practice, theory and application. Academic Press, 1985
39 小林纰二郎. 最新の表面改性、機能えう制技術, 溶接技術, 1999, (8): 66
40 相板隆行たと. 溶射にずける最近応用の展開. 溶接技術, 1999, (8): 79
41 沖　幸男. ブラズマ溶射法の最新技術. 表面技術, 1998, 46 (6): 44
42 清水保雄. 高速フレーム溶射法の最新技術, 表面技術, 1998, 49 (6): 38
43 原田良夫. 溶射技術の最新動向. 表面技術, 1998, 49 (6): 31
44 大森明, 李长久, 荒田吉明, 井上敬胜, 岩木信也. 高温学会志 (日本), 1990, 16: 332
45 蓮　井淳. 新版表面工学. 産報出版, 1996
46 Kassabji F, Durand J P, Jacq G. Proceedings of the 15th ITSC. Nice, France, 1998: 1677
47 Steffens H D, Babiak Z and Wewel M. IEEE Transactions on Plasma Science. 1990, 18 (6): 974
48 Schoop M U. Chem. Met. Eng., 1920, (8): 404
49 Thorpe M L. Advanced Materials & Processes. 1993, (5): 50
50 Drzeniek H, Steffens H D. Proceedings of the 1th NTSC, Orlando, 1987: 33
51 Sampson E R. Proceedings of the 15th ITSC, Nice, France, 1998: 133
52 Steffens H D, Babiak Z. Proceedings of the 4th NTSC, Pittsburgh, 1991: 331
53 Wira K. Proceedings of the 14th ITSC, Kobe, Japan, 1995: 465
54 Unger R H, Belashchenko V E, Kratochvil W R, Proceedings of the 15th ITSC, Nice France, 1998: 1489
55 Steffens H D. Transactions of JWRI. 1988, 17 (1): 57
56 Sampson E R, Zwetsloot M P. Journal of Thermal Spray Technology. 1997, 6 (2): 254
57 Karp I N, Pctvove S V, Rudoy A P, Arjakin A N. Proceedings of the 5th NTSC, Anaheim, 1993: 185
58 Kincaid R W, Witherspoon F D. Proceedings of the 16th ITSC, Montreal, Canada, 2000: 663
59 Steffens J D, Nassenstein K, Keller S, Barbezet G. Journal of Thermal Spray Technology, 1994, 3 (4): 398
60 Kaiser J J, Miller R A. Advanced Materials & Processes. 1989, (12): 37
61 Wang X D, Zhang D, Pfender E. Proceedings of the 14th

ITSC, Kobe, Japan, 1995: 1209
62 Steffens H D, Wewel M. Proceedings of the 2th NTSC, Cincinnati, 1988: 33
63 Hallen H, Lugscheider E, Ait-Mekideche A. Proceedings of the 4th NTSC, Pittsburgh, 1991: 537
64 Steffens H D, Nassenstein K, Keller S, Barbezet G.. Journal of Thermal Spray Technology. 1994, 3 (4): 412
65 Soboley V V, Guilemany J M. International Materials Reviews. 1996, 41 (1): 13
66 Kelkar M. Modeling of wire are spraying . Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1998
67 Pfender E. Surf. Coat. & Technol. 1988, 34: 8
68 徐滨士，梁秀兵，马世宁. 新型高速电弧喷涂枪的开发研究. 中国表面工程，1998, 11 (3): 16
69 徐滨士，马世宁等. 电弧喷涂7Cr13包芯管状焊丝材涂层磨损性能研究. 表面工程，1995, (4): 33
70 温瑾林，耿维生，刘爱华. 管状丝材的电弧喷涂. 沈阳工业大学学报，1997, 19 (2): 1
71 贺定勇，闫玉芹，蒋建敏，熊第京，伍志坚. 耐磨耐蚀型热喷涂粉芯线材的研究. 材料保护. 1999, 32: 12
72 李长久，王豫跃，大森明. 粉末结构对超音速火焰喷涂WC系金属陶瓷涂层结合强度的影响. 中国表面工程，2000, 2: 1
73 李长久，中国表面工程，超音速火焰喷涂及涂层性能简介. 1996, 4: 29
74 李文亚，李长久. 冷喷涂特性. 中国表面工程，2002, 15 (1): 12
75 吴杰，刘志文，金花子，刘星，熊天英. 用冷喷涂法制备PTC陶瓷的Al电极. 表面技术，2002, 31 (5): 4
76 徐滨士，王海军，朱胜，梁秀兵. 高效能超音速等离子喷涂技术的研究与开发应用. 制造技术与机床，2003, 2: 30
77 徐滨士，张伟，梁秀兵. 热喷涂材料的应用与发展. 新材料产业，2002, 7: 53
78 Houldcroft P T. Welding Process Technology. London、Cambridge University, 1977
79 Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. New York、John Wiley & Son, 1995
80 Berndt C C, Bernecki I F. Proc. National Thermal Spray Conference, 1993, OH-USA: ASM International, 1993
81 Berndt C C, Khor K A, Lugscheider E. Proc, International Thermal Spray Conference, 2001, OH-USA: ASM International, 2001
82 Berndt C C, Sampath S. Proc. National Thermal Spray Conference, 1994, OH-USA: ASM International, 1994
83 Berndt C C. Proc. International Thermal Spray Conference, 1992, OH-USA: ASM International, 1992
84 Bernedf C C. Proc. International Thermal Spray Conference, 1996, OH-USA: ASM International, 1996
85 Berndt C C. Proc. International Thermal Spray Conference, 1997, OH-USA: ASM International, 1997
86 Berndt C C. Proc. International Thermal Spray Conference, 2000, OH-USA: ASM International, 2000
87 Bernecki T F. Proc. National Thermal Spray Conference, 1990, OH-USA: ASM International, 1990
88 Bernecki T F. Proc. National Thermal Spray Conference, 1991, OH-USA: ASM International, 1991
89 Coddet C. Proc. International Thermal Spray Conference, 1998, OH-USA: ASM International, 1998
90 Houck D L. Proc. National Thermal Spray Conference, 1987, OH-USA: ASM International, 1987
91 Houck D L. Proc. National Thermal Spray Conference, 1989, OH-USA: ASM International, 1989
92 Lugscheider E, Kammer. Proc. United Thermal Spray Conference, 1999, Germany: DVS, 1999
93 Lugscheider E. Proc. International Thermal Spray Conference, 2002, Germany: DVS, 2002
94 Marple B R, Moreau C. Proc. International Thermal Spray Conference, 2003, OH-USA: ASM International, 2003
95 Ohmori A. Proc. International Thermal Spray Conference, 1995, Osaka: High Temperature Society of Japan, 1995
96 Ohmori A. Proc. International Thermal Spray Conference, 2004, Germany: DVS, 2004
97 E. Kadyroy. Gas Dynamical Parameters of Detonation Powder Spraying, Thermal Spraying: Practical Solutions for Engineering Problems, Berndt C C, Ed., ASM Internationals, Materials Park, Ohio, USA, 1996: 585
98 Poorman R M. etal, Method and Apparatus Utilizing Detonation Waves for Spraying and Other Purposes, US Patent 2, 714, 563, 1955.
99 Nevgod V A, ct al, Detonation-Gas Apparatus for Applying Coatings, US Patent 4, 687, 135, 1987
100 Kadyrov E, kadyroy V. Proceedings of ITSC'95, Kobe, Japan, 1995, 417
101 Tucker R C, et al. Proceedings of ATTAC' 88, Osaka, 1988: 43
102 Tucker R C, et al. Proceedings of ATTAC' 88, Osaka, 1988: 85
103 李长久，徐可为. 第五届全国表面工程学会论文集. 西安：中国机械工程学会表面工程分会，2004
104 徐滨士，刘世参. 表面工程. 北京：机械工业出版社，2000
105 徐滨士，朱绍华. 表面工程与维修. 北京：机械工业出版社，1996
106 徐滨士等，表面工程的理论与技术. 北京：国防工业出版社，1999
107 徐滨士，刘世参. 表面工程新技术. 北京：国防工业出版社，2001
108 陈学定，韩文政. 表面涂层技术，北京：机械工业出版社，1994
109 戴达煌，周克崧，袁镇海等. 现代材料表面技术科学. 北京：冶金工业出版社，2204
110 高荣发，热喷涂. 北京：化学工业出版社，1992
111 李金桂，吴再思. 防腐蚀表面工程技术. 北京：化学工业出版社，2003
112 日本溶射协会. 溶射技术. 东京：新技术开发株式会社，1998
113 王汉功，超音速电弧喷涂技术. 北京：国防工业出版社，1999
114 徐滨士，李长久. 中国表面工程，1998, 11 (1): 3
115 "Dnepr-3" 爆燃喷涂设备说明书，北京钛得新工艺材料有限公司，1996
116 Sunil S K. 国外涂料报导，1993, 7: 11
117 徐小洪等. 涂装技术. 北京：化学工业出版社，1988
118 徐滨士. 塑料粉末火焰喷涂技术的进展. 现代机械维修. 中国铁道出版社，1993
119 涂料与颜料标准汇编（上）. 北京：中国标准出版社，1997



第 6 篇

堆 焊

主 编 董祖珏

编 写 单际国 董祖珏

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章　概　　述

1　堆焊的特点及发展概况

堆焊是指将具有一定使用性能的合金借助一定的热源熔覆在母体材料的表面，以赋予母材特殊使用性能或使零件恢复原有形状尺寸的工艺方法。因此，堆焊即可用于修复材料因服役而导致的失效部位，亦可用于强化材料或零件的表面，其目的都在于延长服役件的使用寿命、节约贵重材料、降低制造成本。受先进制造技术理念的影响，堆焊方法与智能控制技术和精密磨削技术相结合的近净形技术（Near Net Shape）引起了制造业的广泛关注，使堆焊技术成为了先进制造技术的发展基础。

堆焊技术的显著特点是堆焊层与母材具有典型的冶金结合，堆焊层在服役过程中的剥落倾向小，而且可以根据服役性能选择或设计堆焊合金，使材料或零件表面具有良好的耐磨、耐腐蚀、耐高温、耐氧化、耐辐射等性能，在工艺上有很大的灵活性。

我国堆焊专家围绕提高堆焊质量和效率开展了大量工作。堆焊方法方面，已涉及有电弧堆焊（单丝、多丝、单带极、多带极）、电渣堆焊（窄带极、宽带极、躺极）、MIG堆焊、等离子弧粉末堆焊、高能光束（激光、聚焦光束）粉末堆焊等，就熔敷效率而言，已从单丝电弧堆焊的11 kg/h发展到多带极电弧堆焊的70 kg/h，而稀释率从电弧堆焊的30%～60%降低到等离子弧、激光、聚焦光束堆焊的5%左右。堆焊材料方面，针对被修复零件的服役要求，相继开发了耐磨的硬质合金复合堆焊材料（包WC的管状焊条以及含碳化物的钴基合金、镍基合金、铁基合金粉末），耐冷热疲劳的CrNiWMoNb及镍马氏体时效钢等模具堆焊材料，以及用于轧辊修复的低合金钢堆焊材料（30CrMnSi，40CrMn）、热作模具钢堆焊材料（3Cr2W8，Cr5Mo）、弥散硬化钢堆焊材料（15Cr3Mo2MnV，25Cr5WMoV，27Cr3Mo2W2MnVSi）、马氏体不锈钢堆焊材料（1Cr13NiMo配SJ11烧结焊剂，0Cr14Ni2Si配SJ11烧结焊剂）等。在堆焊材料的使用形式方面，已从堆焊发展初期的以焊条为主转向焊条、实心焊丝配焊剂、焊带配焊剂、药芯焊丝及粉末等多种形式，而且药芯焊丝的使用比例呈逐年增长趋势。

堆焊技术在我国近50年的发展历程中为基础工业的崛起和发展作出了重要贡献，其应用遍及机械、能源、交通、电力、冶金工业等领域，如钢铁工业的轧辊、能源领域的加氢反应器、热壁交换炉及各类阀门、交通领域的机车和汽车发动机磨擦副零件等。

2　堆焊的物理化学本质

2.1　堆焊金属的合金化及母材对堆焊金属的稀释

由于堆焊过程中不仅堆焊材料发生熔化，母材表面也发生不同程度的熔化，堆焊金属的实际化学成分不仅与堆焊材料的化学成分及其合金元素的过渡有关，而且在很大程度上也取决于母材对堆焊材料的稀释程度，习惯上将堆焊过程的这一物理化学过程称为堆焊金属的合金化和母材对堆焊金属的稀释。在某些情况下堆焊是为了修复零件因服役而引起的尺寸和形状变化，此时，一般选择与母材合金体系相同或相近的合金作为堆焊材料，由于母材与堆焊材料在化学成分上区别不大，因此，不存在母材对堆焊金属的稀释问题。但绝大多数情况下，堆焊的目的是在母材表面获得具有与母材不同的特殊使用性能的合金层，此时，堆焊材料的合金系统与母材差别较大，如在碳钢表面堆焊镍基合金、钴基合金、铜基合金、不锈钢等，这种情况下母材对堆焊金属的稀释就显得尤为重要。因此，堆焊金属的合金化和稀释问题是设计堆焊工艺、选择堆焊材料时必须重点考虑的因素。

（1）堆焊的合金化问题

所谓合金化是指把所需要的合金元素通过堆焊材料过渡到堆焊金属中的过程，合金元素的过渡形式往往随堆焊方法不同而异，而同一种堆焊方法也可有不同的合金过渡方式，常用的合金化方法有以下几种。

1）焊条药皮渗合金法　焊条电弧堆焊时，最早往往通过焊条药皮过渡合金，这种方法简单易行，但合金过渡系数较低，堆焊层成分均匀性较差，有些易氧化的合金元素很难通过药皮过渡到堆焊金属中。

2）焊剂渗合金法　把需要过渡的合金元素与其他粉料混在一起，用水玻璃粘结，制粒后经低温烘焙而成能过渡合金的陶质焊剂，它的优点是制造工艺简单，成本低，但成分均匀性较差；经中温烧结的烧结焊剂也可过渡少量合金元素，如需过渡的合金元素多，含量高时，往往与合金焊丝或药芯焊丝配合使用。

3）合金焊丝或焊带渗合金法　把需要的合金元素加入到焊丝、带极或板极内，配合碱性药皮或低氧、无氧焊剂进行堆焊。此方法的优点是堆焊金属成分稳定、均匀，合金元素损失少，缺点是焊丝和焊带的制造成本高，合金元素调整不很方便。

4）药芯焊丝渗合金法　把需要过渡的合金元素或中间合金用低碳钢或其他合金外皮包裹起来制成焊丝。其优点是药芯中合金成分的配比容易调整，特别是对于轧制和拔丝困难的脆性合金，这种方法更有效，缺点是制造成本较高。

5）合金粉末渗合金法　把合金元素按比例配制加工成具有一定粒度的合金粉末，堆焊过程中可以直接将合金粉末输送到堆焊区，或将其预置在堆焊件的表面，在堆焊热源的作用下与母材表面熔合后形成合金化的堆焊金属，粉末等离子堆焊及激光熔覆即采用了这种合金化方法。该方法的优点是不必经过轧制和拔丝工序，制造成本较低，且合金成分调整较方便，缺点是制粉工艺较复杂，成分的均匀性较差。

实际堆焊过程中，无论采用上述哪一种合金化方法，都存在合金元素的损失问题，如堆焊过程因飞溅和氧化而导致的损失等，因此，经常用合金元素的过渡系数来说明合金元素利用率的高低。合金元素的过渡系数等于它在熔敷金属中的实际含量与它的原始含量之比。影响过渡系数的因素很多，凡是能减少氧化、蒸发、及有利于合金元素由渣向堆焊金属中转移的因素都可以提高过渡系数，反之，则降低过渡系数。归纳起来，有如下影响因素。

1）合金元素本身的物理化学性质　沸点越低，饱和蒸气压越大的合金元素，堆焊时的蒸发损失越大，过渡系数就越小，如锰、锌等的过渡系数在同等条件下较小。合金元素与氧的亲和力越大，其氧化烧损越严重，过渡系数越小。与氧的亲和力由大到小的顺序为Ca、Mg、Be、Zr、Al、Ti、B、Si、C、V、Mn、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu，在碳钢表面堆焊时，在Fe左边的元素氧化损失较大，过渡系数较小，而位于Fe右边的元素氧化损失小，过渡系数较大。象Zr、Al、Ti等元素与氧的亲和力很大，堆焊时过渡这些元素就非常困难，往往需要低氧、无氧条件，如惰性气体保护堆焊、

甚至在真空条件下堆焊等。

2）合金元素的含量　在堆焊的填充材料中，如焊条、焊剂、合金粉末等，如果合金元素的含量提高，其过渡系数逐渐增加并趋于定值。

3）合金剂的粒度　合金剂的尺寸越大，其比表面积越小，氧化烧损因此减小，过渡系数提高。比如，粉末堆焊时堆焊粉末过细不利于合金元素的过渡，堆焊含有纳米级合金剂的堆焊材料时，将明显降低合金元素的过渡系数。

4）堆焊方法与规范参数　不同的堆焊方法由于堆焊区的氧化条件不同，使合金的过渡系数也有较大差别，一般来说，凡是保护条件好的堆焊方法，合金元素的过渡系数就越大。几种不同焊接方法的常用合金元素的过渡情况对比如表6.1-1所示。堆焊规范参数对合金元素的过渡系数的影响规律比较复杂。由于堆焊规范参数会影响到很多其他因素，因此在不同的堆焊方法时，或同一种堆焊方法时的不同合金元素，堆焊规范参数的影响规律都会有所不同，如埋弧堆焊时，由于焊接规范不同，影响到焊剂的熔化率，锰、铬等元素的过渡系数会随着焊剂熔化率的增加而减小；而当焊剂熔化率相同时，当焊丝直径变小，导致堆焊熔池存在时间缩短，而使锰的过渡系数减小。因此对于不同的堆焊方法和不同的堆焊材料，需要通过试验来掌握堆焊规范参数对过渡系数的影响规律。需要指出的是，一个最佳堆焊规范参数的确定，需要从低稀释率、没有堆焊缺陷、良好的焊缝成型和高的合金过渡系数等方面综合考虑决定。

表 6.1-1　合金元素的过渡情况对比

焊接方法	焊　丝	焊剂、药皮	过渡系数							
			C	Si	Mn	Cr	W	V	Nb	Mo
无保护	H70W10Cr3Mn2V	—	0.54	0.75	0.67	0.99	0.94	0.85	—	—
氩弧焊	H70W10Cr3Mn2V	—	0.80	0.79	0.88	0.99	0.99	0.98	—	—
埋弧焊	H70W10Cr3Mn2V	431	0.33	2.25	1.13	0.70	0.80	0.77	—	—
CO_2 焊	H70W10Cr3Mn2V	—	0.29	0.72	0.60	0.94	0.96	0.68	—	—
CO_2 焊	H18CrMnSiA	—	0.60	0.71	0.69	0.92	—	—	—	—
$Ar+5\%O_2$	H18CrMnSiA	—	0.60	0.71	0.69	0.92	—	—	—	—
焊条电弧焊	H18CrMnSiA	大理石	0.28	0.10	0.14	0.43	—	—	—	—
焊条电弧焊	H08A	钛钙型	—	0.71	0.38	0.77	0.125 Ti	0.52	0.80	0.60

（2）堆焊稀释率

一般情况下，与母材相比堆焊材料往往是高合金材料或与母材合金体系完全不同的合金，对于堆焊材料中的某种合金元素而言，即使其过渡系数接近于1，也很难保证堆焊金属中该合金元素的浓度与原始浓度一致，其原因在于母材的合金元素混入到了堆焊熔池中，即冲淡了熔敷金属。母材金属对熔敷金属冲淡的程度称为稀释率（rate of dilution）。稀释率用母材金属或先前焊道的堆焊金属在整个堆焊焊道中所占百分比来确定（见图6.1-1）。即：

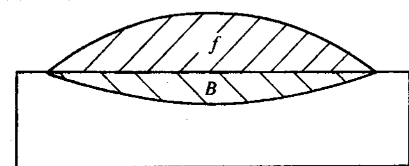


图 6.1-1　堆焊焊道的横截面示意图

$$d = B/(B+f) \tag{6.1-1}$$

式中，d 为稀释率；B 为母材熔化的面积；f 为熔敷金属的面积。

堆焊稀释率对堆焊层的化学成分和使用性能影响显著，因此，在选择堆焊方法和堆焊规范时必须考虑到各种堆焊方法的稀释率以及堆焊规范对稀释率的影响。影响稀释率的堆焊规范参数包括电流、电极直径、干伸长、极性、堆焊速度、搭接量、堆焊层数、电极的摆动幅度和摆动频率等，堆焊热输入增加时一般会导致母材的熔化量增加，稀释率因此而增加，多层堆焊可以降低稀释率，当堆焊层数达到三层后稀释率一般不再受堆焊规范参数的影响。不同堆焊方法的稀释率区别较大，一般来说能量密度高的堆焊方法稀释率较低（见表6.1-2）。

表 6.1-2　各种堆焊方法的稀释率比较

堆焊方法		稀释率/%	最大功率密度/$W\cdot cm^{-2}$
火焰堆焊		1~10	2×10^3
焊条电弧堆焊		10~20	10^4
钨极氩弧堆焊		10~20	1.5×10^4
熔化极气体保护堆焊		10~40	$10^4\sim10^5$
埋弧堆焊	单丝	30~60	2×10^4
	多丝	15~25	
	单带极	10~20	
	多带极	8~15	



续表 6.1-2

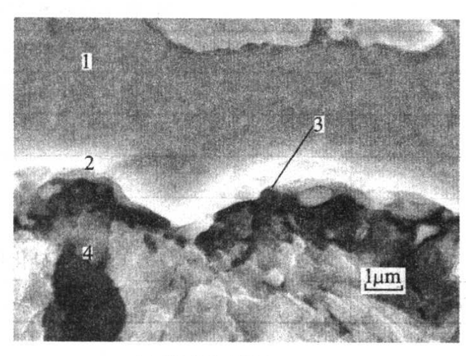
堆焊方法		稀释率/%	最大功率密度/W·cm^{-2}
等离子弧堆焊	自动送粉	5~15	1.5×10^5
	手工送丝	5~15	
	自动送丝	5~15	
	双热丝	5~15	
电渣堆焊		10~40	10^4
激光堆焊		5~10	$10^7\sim10^9$

2.2 堆焊层与母材的界面结合特点

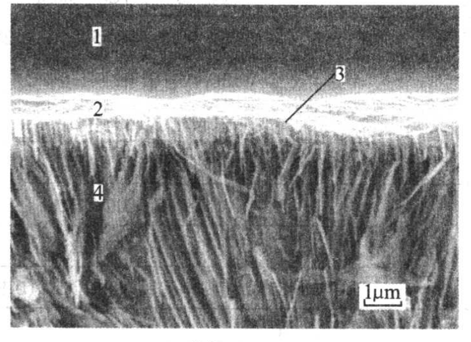
堆焊的实质是堆焊材料与母材受焊接热源加热进行熔池熔炼，热源移开后，熔池冷却结晶形成堆焊层，因此，堆焊过程是异种金属液相的冶金结合过程，即在液相条件下构成金属键而形成堆焊层，这种界面结合方式称为熔化冶金结合，其结合强度是各种界面结合中最高的。

两种金属在液相状态下虽然比固相状态下容易形成金属键结合，但能否真正实现冶金结合决定于两者间的冶金相容性。液相互不相容的两种金属或合金，实际是不可能实现熔化冶金结合的。液态和固态均具有良好互溶性的异种金属，方可实现冶金结合，而晶格类型相近，晶格常数和原子半径相近的异种金属，具有良好的冶金结合性能。此外，堆焊层与母材形成良好冶金结合时还应当避免在堆焊界面上产生脆性的金属间化合物，以免因堆焊界面脆化而影响堆焊界面的结合强度。

堆焊层与母材之间的界面不是两者间的分界面，无论是化学成分或组织特征，在异种金属堆焊时，堆焊层与母材之间实际上存在着一个过渡区，也称为熔合区，以低碳钢表面光束堆焊镍基自熔合金为例，如图 6.1-2 中熔合区靠近母材一边是半熔化区，堆焊层一侧为不完全混合区，两区之间是所谓的熔合线，熔合线并非是光滑平整的曲线，而是不规则的，有时类似锯齿状。熔合线的形状与堆焊条件有关，研究表明，堆焊热输入越大，熔合线越平整，但熔合线的曲折程度对堆焊层与母材结合强度的影响尚无定论。



(a) 热输入 2kJ/mm



(b) 热输入 4kJ/mm

图 6.1-2 低碳钢表面光束堆焊镍基自熔合金时热输入对熔合线形貌的影响
1—堆焊层过渡区；2—不完全混合区；3—熔合线；4—半熔化区

3 堆焊冶金缺陷

按照 IIW 的最新标准，缺陷属于缺欠的一种。焊接缺欠泛指焊接接头中的不连续性、不均匀性、以及其他不健全等。就焊接缺欠的容限，IIW 第 V 委员会提出了两个标准，分别称为 Q_A 和 Q_B，前者是用于质量管理的标准，后者为适用于使用目的的标准。若焊接质量虽不符合 Q_A 标准，但仍高于 Q_B 标准，则焊接件不必修补；当焊接质量达不到 Q_B 标准的要求，则焊接件必须进行修补。因此，可以把焊接缺陷理解为不符合 Q_B 水平要求的缺欠，即焊接缺陷标志着判废或必须返修。

堆焊缺陷分为工艺缺陷和冶金缺陷两类。工艺缺陷主要指堆焊焊道在成形方面的缺陷，如咬边、未熔合、焊瘤等；冶金缺陷是指由于堆焊冶金过程而形成的缺陷，主要是裂纹和气孔。堆焊时，冶金缺陷形成概率远远大于工艺缺陷，而且堆焊裂纹更为常见。

3.1 裂纹

（1）堆焊裂纹种类

裂纹按照其形成温度可分为热裂纹和冷裂纹两大类。根据裂纹的形成机理，热裂纹又包括凝固裂纹、液化裂纹和高温失塑裂纹；冷裂纹包括氢致裂纹和仅与材料脆性有关的冷裂纹。值得一提的是，堆焊裂纹可以在焊后立即产生，也可能使用一段时间后产生，如氢致裂纹和应力腐蚀开裂，这种裂纹的共同特点是具有延迟特征，危害更大。

就堆焊过程而言，由于堆焊材料往往是高合金，属异种金属接头，堆焊金属与母材间的热膨胀系数差别又较大，因此，较容易产生凝固裂纹；另外，用于改善母材表面耐磨性的堆焊合金的典型组织都含有大量的脆性组织单元，如马氏体、莱氏体、网状碳化物、高硬度共晶等（见表 6.1-3），这些脆性组织使堆焊金属的冷裂倾向很大。

（2）堆焊裂纹防止措施

为防止堆焊裂纹的产生，必须弄清楚裂纹产生的机理，据此采取合理的工艺和冶金措施。

对于凝固裂纹而言，凡是对脆性温度区间、堆焊金属在固－液阶段的塑性变形能力、及金属在脆性温度区间内随温度下降的应变增长速率产生影响的因素，都对凝固裂纹的敏感性有影响。影响凝固裂纹敏感性的因素有堆焊材料中的合金元素、晶间易熔物质的数量及其形态、一次结晶组织及其



形态、以及堆焊工艺等。凡是能促使结晶温度区间扩大的合金元素都增加凝固裂纹的敏感性，如对于铁基合金而言，C、S、P等易偏析的元素都将使合金的结晶温度区间扩大，因此，必须严格限制S、P杂质含量，特别当碳含量高时，更应当加以严格限制。晶间易熔物质是形成晶间液膜，从而引起凝固裂纹的根本原因，但当液膜数量较多时，反而对裂纹有填补和愈合作用；晶间易熔物质以膜状存在是不利的，以球状存在可降低凝固裂纹敏感性，如适当控制Mn/S比可以避免钢中硫化物在晶间膜状分布，从而降低凝固裂纹敏感性。堆焊金属的一次结晶组织会影响到杂质的偏析和晶间层的性质，初生相为γ的钢比初生相为δ更易产生凝固裂纹，初生相为粗大的方向性强的柱状晶时，晶界上易集中较多的低熔点杂质，增加了凝固裂纹倾向。堆焊过程中的拘束条件，冷却速度和温度场分布等也会影响凝固裂纹倾向，冷速越大，枝晶偏析程度越严重，变形速度也越大，裂纹倾向增大。高温预热可缓解凝固裂纹的产生；拘束条件会影响到拉伸应变的大小，温度场不均匀将导致应变和杂质集中，这些因素对凝固裂纹的产生都有促进作用。

冷裂纹大多与堆焊层中形成的脆化组织有关，特别是耐磨堆焊层中往往是靠获得大量的碳化物、马氏体为前提，而且往往耐磨性越高的堆焊层，冷裂纹倾向越大。

为防止氢致裂纹的产生，应控制堆焊材料中的氢含量，采用适当的预热措施降低冷却速度有利于扩散氢的逸出和改善组织。

淬火冷裂纹与扩散氢无关，其根本原因是堆焊层中产生了孪晶马氏体，淬硬倾向越大的堆焊金属，其淬火裂纹的倾向也越大。一些空冷自淬火钢，如高速钢W18Cr4、W9Cr4V，马氏体不锈钢4Cr13、9Cr18和高合金工具钢3Cr2W8、Cr12等，空冷就能生成马氏体和较大的组织应力，很容易产生冷裂纹，堆焊这些材料时应采取预热和缓冷措施以改善组织和缓解内应力，且预热温度随淬硬倾向的增加而提高。

还有一些冷裂纹与氢脆和孪晶马氏体都没有关系，脆化原因主要有：碳化物引起的脆化和冷裂，如奥氏体高锰钢当碳含量偏高或冷却速度过慢导致在原奥氏体晶界上析出脆性的网状碳化物而产生冷裂纹；脆硬的金属间化合物引起的冷裂纹，如有些铬镍奥氏体不锈钢在700~900℃之间缓慢冷却时会析出脆性的σ相，尤其是连续多层堆焊时，这种脆化相使冷裂纹很容易产生。

表6.1-3 常用堆焊合金及其典型组织

堆焊合金类型	合金系统示例	典型组织
中碳合金钢	5Cr3Mo，5Cr5Mo4，4Mn6Si	马氏体+残留奥氏体
高碳合金钢	7Cr3Mo2Si，7Cr3SiMoNi	马氏体+残留奥氏体
中碳热稳定钢	3Cr2W8，5CrMnMo，5W8Cr5Mo2V	马氏体+残留奥氏体
高速钢	W18Cr4V（0.7%~1.0%C）	马氏体+网状碳化物
马氏体钢	2Cr13，3Cr13，4Cr13	马氏体
	Cr12	莱氏体
奥氏体钢	0Cr18Ni9，00Cr23Ni13	奥氏体+铁素体
	2Cr18Ni8Si7Mn2	奥氏体+硅化物
	Mn13Mo2（1.0%C），Mn13Cr13（0.8%C）	奥氏体（快冷）；奥氏体+碳化物（缓冷）

3.2 气孔

气孔是堆焊金属在凝固过程中形成的冶金缺陷，它不仅降低了堆焊层的致密性，显著降低堆焊金属的强度和塑性，而且还可能导致应力集中，引起裂纹，也会降低堆焊金属的耐腐蚀性。气孔的产生一方面决定于气体的来源，另一方面决定于气体从堆焊熔池中逸出的难易程度。与焊接熔池相比，堆焊熔池更有利于气体的逸出。从气体来源来看，气孔包括反应性气孔和析出性气孔，氢气孔和氮气孔一般为析出性气孔，而CO和水蒸气气孔为反应性气孔。

为有效防止气孔的产生，必须针对其形成原因采取相应的措施。氧不仅来源于大气，而且还可来源于制备堆焊材料的原材料中的氧化物，因此，为了防止CO气孔，一方面要对堆焊熔池加强保护，必要时还应采取一定的脱氧措施。氮气主要来自大气，加强对堆焊熔池的保护是预防氮气孔的有效措施。氢主要来自堆焊材料及堆焊件的吸附水、铁锈中的结晶水以及有机物等，对堆焊材料及其原材料进行烘烤是十分有效的，另外，条件允许时也应采取必要的除氢冶金措施，保护气氛及熔渣的氧化性提高对除氢是有利的，但此时有产生CO气孔的危险。除了冶金措施和对堆焊熔池进行保护以外，从工艺上也可创造有利于气体逸出的条件，从而降低气孔形成概率，如堆焊铜合金时，若适当预热以降低冷却速度对气泡逸出是十分有利的。

4 堆焊金属的使用性能

堆焊件通常都在磨损、腐蚀、高温等恶劣的条件下服役，因此，尽管堆焊金属的使用性能高于母材，但仍然难以避免堆焊件的失效破坏。在常温磨损条件下服役的有采油钻杆、车轮、齿轮、轴类、搅拌机叶片、水轮机叶片、泥浆泵、滑轮、铧犁、冷轧辊、矿山破碎机、凸轮、冷锻模具、冲压模具、金属切削刀具等；高炉料钟、大型板坯连铸机的导辊、热轧开坯辊、型材轧辊、支撑辊、热锻模、热剪刀刃等的服役条件具有中高温磨损特点；水泵、水轮机过流部件、化工机械管道内壁、汽缸等可能因腐蚀而失效；尿素合成塔、高温阀门的阀座和密封面、核电压力容器内衬和密封面、气门、内燃机排气阀、汽轮机叶片、柱塞等服役条件具有高温、汽蚀、磨损特点。堆焊件不管在什么条件下服役，其失效原因一般是多方面的，但磨损、腐蚀、汽蚀、高温氧化或疲劳是其失效的根本原因，有时这些失效因素独立存在，但更多的情况是几种因素共存，因此，必须根据堆焊件的具体服役工况做到具体问题具体分析，提出合理有效的应对措施。

4.1 堆焊金属的耐磨性能

堆焊金属的耐磨性是其抵抗周围环境和介质引起磨损失效的能力。磨损的基本型式有黏着磨损、磨料磨损、疲劳磨

损、冲击磨损和微动磨损。

(1) 黏着磨损

滑动接触表面在载荷作用下，个别接触点发生焊合，焊合点在滑动时被撕裂，进而发生分离的过程。黏着磨损十分常见，约占工程磨损失重份额的15%。

实际工程应用中可能发生三种形式的黏着磨损。当外加载荷较小时，由于摩擦热的作用，滑动表面会产生一层氧化膜，氧化膜层会阻止滑动表面产生焊合，这种磨损称为氧化磨损或轻微磨损，其磨损速率很小。当外加载荷较大时，滑动表面因焊合会引起严重磨损，称为金属磨损。擦伤是第三种黏着磨损形式，包括撕脱和咬死，是金属磨损产生的磨屑尺寸大于滑动面之间的间隙以及滑动部件产生咬合而发生的。

材料抗黏着磨损的能力在很大程度上取决于堆焊金属的组织结构，硬度与抗黏着磨损能力之间的关系比较复杂，一般情况下，硬度增加，产生黏着磨损的倾向减小，但两者之间并非简单的线性关系。

异种材料对磨比同种材料对磨具有更好的抗黏着磨损能力，有一定硬度差的摩擦副比等硬度摩擦副的黏着磨损量要小，为防止或减轻黏着磨损可以选择不同材料或硬度差为5HRC左右的同质材料制造摩擦副。

常用的抗黏着磨损的堆焊材料有铜基合金、钴基合金和镍基合金。铁基合金在阀门抗黏着磨损堆焊中也得到广泛应用。

(2) 磨料磨损

磨料磨损是金属或非金属粒子对摩擦表面的切削作用导致的磨损，工程实践中磨料磨损约占磨损失效50%的份额。磨料磨损有三种常见形式：低应力磨料磨损、高应力磨料磨损和凿削磨损。

低应力磨料磨损是在低于磨料本身压溃强度的应力作用下由于磨料的微切削作用导致的摩擦表面的磨损。其一般特征是磨损形态为表面擦伤，材料的次表面的变形很小。由于应力不高，故对材料的抗冲击性能和韧性要求不高，材料表面的硬度高，磨料压入表面的就少，磨损率就低。农用机具的犁铧及拖拉机履带板的服役条件是典型的低应力磨料磨损。高硬度的马氏体合金铸铁和高铬铸铁是常用的抗低应力磨料磨损的堆焊材料。

高应力磨料磨损产生在外加应力高于磨料的压溃强度的情况下。材料表面受到很高的局部应力，磨料压入材料表面的同时，材料内部的碳化物和硼化物等脆性相破裂，基体组织则产生塑性变形，通过擦伤、疲劳、塑性变形等过程材料表面破坏。球磨机的磨球即工作在高应力磨料磨损条件下。抗高应力磨料磨损的堆焊材料不仅应当有高的屈服强度，而且还应具备高硬度，以利于抵抗塑性变形和磨料的磨损作用。高铬马氏体铸铁、碳化物复合堆焊材料满足这样的服役条件，高锰钢的加工硬化性能优异，也是常用的抗高应力磨料磨损的堆焊材料。

凿削磨损是当磨料尺寸粗大时，高的压力和冲击作用使磨料切入材料表面，凿削下大颗粒的金属，材料表面形成肉眼可见的凿槽，破碎机的锤头和挖掘机的斗齿的破坏均属凿削磨损范畴。抗凿削磨损的工件常用高锰钢制造，在高锰钢表面堆焊一层网格状的高铬合金铸铁或马氏体合金铸铁，可使其抗凿削磨损性能得到进一步改善。

冲击浸蚀也是一种磨料磨损，是运动流体中夹杂的固体粒子对材料表面的高速冲击产生的磨损，砂浆输送装置的磨损破坏即属于这种磨损类型。冲击浸蚀的破坏程度取决于固体粒子的大小、形状、浓度、速度和冲角等。小冲角时，冲击浸蚀是由固体粒子的切削作用导致的，因此冲击浸蚀的速率取决于材料表面的硬度；大冲角时，固体粒子的冲撞使材料表面发生变形，从而导致剥离或凹痕，因此能够吸收较多冲击功而不产生变形或开裂的材料的抗冲击浸蚀性能就好。选择堆焊材料的依据主要是冲角，含有大量硬质相的过共晶合金，如合金铸铁堆焊层、金属陶瓷涂层、镀铬等均能有效提高小冲角条件下的冲击浸蚀磨损性能，而韧性较好的亚共晶合金适用于大冲角浸蚀磨损的情况。

堆焊材料的组织结构对抗磨料磨损性能影响极大。一般情况下，堆焊层抗磨料磨损性能与堆焊层经磨损一段时间后的硬度 H_u 与磨料的硬度 H_a 的比值（H_u/H_a）有关。若 $H_u/H_a<1$，则发生快速磨损；当 $H_u/H_a>1$ 时，则磨损较缓慢；前述两种情况下，提高堆焊层的硬度对改善抗磨料磨损性能的作用和意义不大，只有当 $H_u/H_a\approx1$ 时，提高堆焊层的硬度方能显著改善抗磨料磨损性能。

(3) 疲劳磨损

疲劳磨损亦称接触疲劳磨损，是指相对滚动或滑动的摩擦副表面受到周期性的载荷作用，接触区受到很大的应力，当应力超过材料的强度时，材料的表面层或亚表面层的薄弱点产生裂纹并逐渐扩展，导致材料表面的金属断裂而剥落，形成点蚀或剥落。轧钢设备的支撑辊以及火车车轮经常因疲劳磨损导致表面剥落而失效。疲劳裂纹主要由接触应力引起，故应选择具有足够强度的堆焊材料。

(4) 冲击磨损

材料表面由于外来物体的连续大速度冲击而引起的磨损称为冲击磨损，其表现形式为表面变形、开裂及凿削剥离。

冲击会导致材料表面发生弹性或塑性变形。若冲击产生的表面应力低于堆焊材料的压缩屈服强度，表面产生弹性变形，若堆焊层下面的母材有足够的强度，次表面不会产生流变，这种情况下即使堆焊金属的脆性高也能具有较好的抗冲击磨损性能，如马氏体合金铸铁和高铬合金铸铁堆焊材料是较理想的耐轻度和中度冲击磨损的堆焊材料。若冲击产生的表面应力很大，超过了材料的抗压屈服强度，表面产生塑性变形，这种情况下，韧性较好且具有表面加工硬化性能的合金是理想的堆焊材料，如奥氏体锰钢具有不稳定的奥氏体组织，当受到严重冲击时，表面发生硬化，次表面保留了韧性的奥氏体组织，是最常用的抗严重冲击磨损的堆焊材料。

(5) 微动磨损

两个表面之间发生小振幅相对振动引起的磨损现象称为微动磨损，是疲劳磨损、黏着磨损、磨料磨损及腐蚀磨损共存的一种综合磨损形式。微动磨损可从三个特征作出判断：具有引起微动的振动源，如机械力、电磁力、冷热循环、流体运动引起的振动等；磨痕具有方向一致的划痕、硬结斑、塑性变形及微裂纹等；磨屑易于团聚、含有大量类似锈蚀产物的氧化物等。航空发动机中的涡轮叶片榫头和榫槽、核反应堆核燃料盒中的燃料与套管是典型的微动摩擦副。

微动磨损的影响因素多而复杂，各因素间相互影响。微动磨损存在初级阶段及稳定阶段，而且初级阶段的主要机制类似于黏着磨损，因此，凡是抗黏着磨损能力强的堆焊材料对防止微动磨损都是有利的。

4.2 堆焊金属的耐腐蚀性能

材料在环境介质作用下产生的破坏称为腐蚀，根据腐蚀产生机理可将其分为化学腐蚀、电化学腐蚀及物理腐蚀三类。

(1) 化学腐蚀

金属与非电解质溶液发生化学作用将引起金属的化学腐蚀。化学腐蚀的速度取决于腐蚀产物即表面膜的性质。若表面膜完整、致密、强度和塑性好，线膨胀系数与被腐蚀的金属接近，表面膜与被腐蚀金属的黏着力强，则表面膜对金属产生良好的保护作用，从而使腐蚀减缓。



(2) 电化学腐蚀

金属与电解质溶液接触时将形成原电池，对电位较低的金属造成的腐蚀为电化学腐蚀。金属在潮湿大气中的腐蚀破坏、电位不同的异种金属间接触处产生的腐蚀等均属电化学腐蚀范畴。提高金属表面的电极电位或使相接触的金属表面的电极电位尽可能接近是防止电化学腐蚀的有效措施。

(3) 物理腐蚀

物理腐蚀是指固态金属在某些液态金属中发生溶解，或者液态金属或液态金属中的杂质与固体金属材料形成合金及化合物，导致固态金属的腐蚀破坏。如以汞为工作介质的锅炉、核反应堆中常采用 Na，Li，Bi，Pb 等液态金属作冷却剂，这些情况下都易发生液态金属对装置材料的腐蚀。

如果金属因溶解而被液态金属腐蚀，则腐蚀程度与固态金属在液态金属中的溶解度、溶解速度及原子的扩散速度有关。锰、锌等在 Hg、Bi 等液态金属中的溶解度大，而铁、铬的溶解度则较小，而且溶解度一般随温度的上升而增大。

如果液态金属中含有氧、碳、氮、氢等非金属杂质而在固体金属表面形成氧化物、碳化物、氮化物、氢化物时，若这些化合物易被剥离，则腐蚀急速进行。

Fe、Ni、Cr 在液态金属钠中的溶解度很小，因此，不锈钢是较好的耐钠液态腐蚀材料；在液态金属锂中，Ni 极易溶解，特别是温度超过 700℃时奥氏体不锈钢易发生溶解和脱碳现象。在液态金属铋、镉、镁、铅中，Ni 的溶解度很大，因此镍及含镍合金的耐腐蚀性都不好。熔融的锡、铝、锌的腐蚀性都很强，不锈钢对它们都不耐腐蚀。

在耐腐蚀堆焊实践中，铜基合金、镍铬奥氏体不锈钢、镍基合金和钴基合金堆焊材料得到了广泛应用。

4.3 堆焊金属的耐腐蚀磨损性能

腐蚀磨损是摩擦副接触表面的机械磨损与周围环境介质发生的化学或电化学腐蚀的共同作用，导致表层材料流失的现象。像磨煤机、矿石破碎机、球磨机、螺旋加料器、振动筛、刮板运输机等部件经常因腐蚀磨损而失效。

能引起腐蚀磨损的机械磨损可以是磨料磨损，也可以是黏着磨损；而引起腐蚀磨损的环境介质一般不是苛刻的腐蚀介质，大都是大气或天然水，在大气条件下主要是化学氧化，而在潮湿大气和天然水中主要是电化学腐蚀。在不发生机械磨损的条件下，材料在腐蚀环境中由于受到表面保护膜的保护，腐蚀是很轻微的；当存在机械磨损时，表面保护膜遭到局部破坏，腐蚀得以进行，而且摩擦热会加剧腐蚀速度，另外，剥落的保护膜通常以固体碎屑形式存在，可能会引起磨料磨损。可见，腐蚀磨损情况下，腐蚀与磨损交互作用，其破坏程度远远大于纯腐蚀和纯磨损的情况。

因为腐蚀磨损的环境介质一般是弱介质，因此腐蚀问题在腐蚀磨损中并不突出，防止腐蚀磨损的有效措施是提高材料的耐机械磨损性能。单相固溶体合金由于耐磨性较差而很少使用，钢铁材料中含有铬、铝、硅等元素时，可通过这些合金元素的选择性氧化起到保护作用，加入合金元素形成碳化物、氮化物、金属间化合物等提高材料的耐磨性也可改善材料的抗腐蚀磨损性能；在强烈磨损的情况下，高碳奥氏体锰钢、合金铸铁、钴基合金等是良好的抗腐蚀磨损材料。

4.4 堆焊金属的耐气蚀性能

气蚀一般发生在零件与液体接触并有相对运动的条件下，如水轮机叶片、船用螺旋桨、泵的叶轮、热交换器管路等。当液流的压力发生急剧变化时，会在局部压力低于材料蒸发压的低压区产生气泡，气泡被液流带到高压区时会变得不稳定并溃灭，瞬间产生极大的冲击力和高温。气泡的形成与溃灭的反复作用使零件表面的材料产生疲劳而逐渐脱落。气蚀破坏的显著特征是在材料表面产生麻点，麻点会成为腐蚀源，严重的气蚀破坏会使零件表面成为海绵状。气蚀的产生不只与机械力有关，液体介质具有腐蚀性及其中含有磨料将会加剧气蚀破坏过程。

一般地，若材料具有较好的耐腐蚀性，同时又具有较高的强度和韧性，则其抗气蚀性能就好，在严重气蚀的情况下，具有高极限回弹性的材料抗气蚀性能好。常用结构材料中司太立钴基合金、镍铝青铜的抗气蚀性最好，奥氏体不锈钢、铬不锈钢、蒙乃尔合金稍差，锰青铜、铸钢、灰铸铁次之。

4.5 堆焊金属的耐高温性能

在高温下服役的材料其力学性能随温度的升高会出现下降的现象，在高温下长期服役可能产生蠕变破坏，温度的交替变化还会因热应力导致热疲劳或热冲击破坏，若高温条件下环境介质中存在氧、硫、氮、碳等会导致材料的高温腐蚀，因此，对在高温条件下服役的零件除应具有较高的高温力学性能外，还应当针对其服役介质性质具有相应的耐高温腐蚀性能。

高温氧化是高温腐蚀的常见形式，金属高温氧化过程进行的程度在很大程度上取决于氧化膜的性质、致密度，如果氧化膜与母材结合牢固且致密，则可以阻止母材氧化过程的进行。氧化铬、氧化铝、氧化硅等对母材金属的保护作用明显，因此，可以在材料中加入铬、铝、硅等选择性氧化元素提高材料的耐高温氧化性能。材料在与含硫气体相接触时，高温下可能发生高温硫化腐蚀，难熔金属 W、Mo、Nb，以及含难熔金属和 Al 的合金，如 MoAl、FeMoAl、FeWAl 等具有优异的抗硫化性能。燃气涡轮在海上或沿海工作，高温部件上会生成 Na_2SO_4 熔盐导致热腐蚀，其腐蚀特征是腐蚀产物的外层为疏松的氧化物和熔盐，次表层为氧化膜，氧化膜之下为硫化物。

由此可见，材料在高温下的破坏原因和形式是多样的，因此，必须根据服役条件选择合适的堆焊材料。Cr13 型马氏体堆焊材料适合于在 450℃以下服役的金属与金属磨损表面如阀门密封面的堆焊，高碳的 Cr13 型堆焊材料可用于热加工模具和冲头的堆焊。高速钢堆焊金属具有较高的热硬性，主要用于刀具和热作模具的堆焊。高铬铸铁的耐高温磨损和抗高温氧化性能优良，在 500℃以下可以替代钴基司太立合金堆焊材料。含 Mo 高的镍基堆焊合金如 Ni-32Mo-15Cr-3Si 具有优异的耐腐蚀性和耐金属间磨损性能，适用于化工行业受高温腐蚀磨损作用的零件及高温阀门的堆焊。钴基司太立堆焊合金的耐高温磨损、高温腐蚀及高温氧化综合性能优良，650℃以下硬度较高，是目前最好的抗高温堆焊材料。

编写：单际国（清华大学）



第2章 堆焊工艺方法及其特点

堆焊是一种特殊的焊接方法，大多数熔化焊方法都可以用于堆焊。但是，与以连接为目的的传统焊接方法相比，堆焊所追求的目标是通过在母材表面获得涂层，来改善母材表面的性能或者赋予母材表面一定的形状和尺寸。所以，堆焊方法又具有许多自身特点，本章着重阐述常用堆焊方法的特点、堆焊工艺、堆焊缺陷及其预防措施和堆焊方法的选择原则，还简要介绍了近年来发展迅速的一些特种堆焊方法，如激光堆焊、聚焦光束堆焊以及摩擦堆焊等。

1 氧乙炔火焰堆焊

氧乙炔火焰堆焊的设备可以与气焊和气割设备通用，与气焊和气割设备的主要区别是焊炬，堆焊焊炬可以根据堆焊材料的形状设计成不同的形式，若堆焊材料为丝或棒，则堆焊焊炬的喷嘴比气焊喷嘴稍大一些就可以了；若堆焊材料为粉末，堆焊焊炬还应具有送粉的功能，结构上变动较大。

1.1 特点及其应用范围

氧乙炔火焰堆焊的最大特点是设备简单、移动方便，便于现场堆焊。由于能量密度较低，堆焊过程中母材的熔深可以控制在0.1 mm以下，因此可以获得较低的稀释率，很容易保证堆焊金属的设计成分，这在堆焊与母材合金成分差别较大且含贵金属元素的堆焊材料时是十分重要的。如在钢的表面堆焊钴基合金时，不仅降低了母材中Fe元素渗入堆焊层中恶化堆焊金属性能的可能性，而且节约了贵重的钴合金。而在堆焊含硬质相的复合堆焊材料时，较低的能量密度大大降低了碳化钨等硬质相在堆焊过程中熔化或分解的几率，有利于获得优质的复合材料堆焊层。另外，由于碳化焰的渗碳作用，虽然会降低堆焊层的韧性，但可以提高以碳化物为耐磨相的堆焊层的耐磨性能。

这种堆焊方法一般是手工操作，劳动强度大。气体火焰的温度比电弧低，加热速度缓慢，熔敷速度较低，不适合于高效率的大面积堆焊。当要求得到高质量的堆焊层时，对焊工的操作技能要求很高。所以，氧乙炔火焰堆焊主要在批量不大的中、小型零件上进行小面积的堆焊。目前，氧乙炔火焰堆焊在阀门、犁铧等各种农机具的堆焊中得到了广泛应用。

1.2 堆焊工艺

大多数情况下采用氧与乙炔的混合比小于1:1的碳化焰进行堆焊。氧与乙炔的具体混合比应根据堆焊材料进行选择。镍基合金一般用氧与乙炔混合比为1.1～1.2的所谓中性焰，为了提高流动性，有时也采用碳化焰。铁基合金堆焊采用内焰与焰心长度比为2的所谓两倍乙炔过剩焰。用碳含量较高的低熔点堆焊合金如高铬合金铸铁或钴基合金堆焊时，采用三倍的乙炔过剩焰。碳化钨堆焊时，氧与乙炔的混合比应根据母材的成分决定。

一般情况下，在钢制工件上进行氧乙炔火焰堆焊时不必采用熔剂，在铸铁件上堆焊时必须采用熔剂，同时还要采取必要的措施以防止出现白口组织和开裂。

有些情况下要在工件的待堆焊部位加工出槽沟，这样不仅有利于堆焊层的精确定位，在堆焊件承受冲击载荷时还能够防止堆焊层的边缘因崩裂而脱落。为防止堆焊层或母材产生裂纹，必要的时候要对堆焊件进行预热和后热处理，小的工件可以用焊炬直接预热，大工件则必须在炉中预热，且应保证足够的保温时间。工件预热后可以用软规范堆焊，有利于降低稀释率。堆焊时，母材表面被碳化焰集中加热并碳化，表面层熔点因此而降低并熔化，此时方可送入焊丝进行堆焊。堆焊层的层厚一般控制在1.6 mm以下，若需要更厚的堆焊层，则可以进行多层堆焊。为了改善堆焊层成形和质量，堆焊后可以直接用火焰重熔堆焊层。通过将焊炬前倾的办法使母材的熔化量减少，是降低稀释率的有效工艺措施。

自熔性堆焊粉末的广泛应用促使了氧乙炔火焰粉末堆焊工艺的发展和应用。粉末堆焊分为两步法和一步法两种，两步法是先将堆焊粉末用粘结剂或喷涂的方法预置在待焊件表面，然后用火焰重熔预置层以获得堆焊层，一步法则采用能自动送粉的特殊焊炬进行堆焊。对于贵重材料建议采用两步法，这样可以节约堆焊材料。对于常用的铁基、镍基自熔合金粉末，采用自动送粉粉末堆焊可以大大提高堆焊效率。自动粉末堆焊设备造价低以及对焊工的操作技能要求不高，而且容易获得表面光滑、薄和没有气孔的堆焊层，是窄道堆焊、端边堆焊和铸铁表面堆焊较理想的方法。在必须对堆焊件进行预热的情况下，要注意控制预热温度，以避免因堆焊件发生氧化导致堆焊材料对堆焊件表面的润湿性降低。焊炬要垂直于堆焊件的表面并保持约13 mm的距离，当堆焊件表面被火焰加热到暗红色时，可以先喷送一薄层粉末，当这层粉末熔化并润湿堆焊件形成熔池以后方可正常送粉。堆焊熔敷速度取决于焊炬的喷嘴直径，采用大直径喷嘴进行堆焊可以使熔敷速度达到4.5 kg/h。堆焊层的厚度取决于送粉率和堆焊速度，一般每层厚度不超过1.6 mm，最多允许堆焊3层。为了获得满意的堆焊层，必须合理控制送粉率和堆焊速度，送粉率或堆焊速度过高可能导致粉末来不及熔化，而过低时将导致母材的熔化量增加，严重影响堆焊金属的使用性能。

1.3 缺陷及其预防

氧乙炔火焰堆焊时最常见的缺陷是气孔，包括堆焊层的末端即“收弧”处由于供料不当产生的微缩孔。在堆焊“收弧”处将焊丝继续送进40～50 mm，并且逐渐抬高焊炬使火焰缓慢离开熔池，可以防止或减少微缩孔。气孔的产生原因是多方面的，但归结起来与焊接时产生气孔的原因是一致的。如果气体含量超过堆焊层的固溶度时，熔池凝固过程中就会放出气体，若这些气体不能在堆焊熔池凝固前逃逸，则将在堆焊层中形成气孔。堆焊层表面或内部的渣或非金属夹杂物即可能阻碍气体的逸出，也容易成为气体聚积成核的现成表面，因此对气孔的形成起到了促进作用，此外，堆焊材料中吸附的水及气体，以及堆焊过程中堆焊熔池金属吸附或溶解的气体量对气孔的产生有重要影响，对堆焊件表面进行必要的清理以及烘干堆焊材料等措施对预防气孔都是有效的。除气孔以外，氧乙炔火焰堆焊也可能因种种因素导致产生熔合不良缺陷，如堆焊速度或送丝（粉）速率过大，堆焊材料本身的质量缺陷等，也需引起注意。

2 焊条电弧堆焊

焊条电弧堆焊是手工操作堆焊焊条在电弧作用下熔化并在母材表面形成堆焊层的堆焊方法。铁基、镍基、钴基、铜基等常用的堆焊材料都可以采用焊条电弧堆焊方法。



2.1 特点及应用范围

焊条电弧堆焊的设备便宜、轻便、通用性好，特别适合于现场堆焊。由于堆焊过程是在焊工的直接观察和操纵下进行的，因而可达性好，灵活性大，特别适合于形状不规则的零件的堆焊，但堆焊质量取决于焊工的水平，对焊工的操作技术要求较高。焊条电弧堆焊的电弧温度较火焰高，能量较集中，工件的变形较小，熔敷速率较高，但熔深较大，稀释率高，为保证堆焊层的使用性能，一般要堆焊 2～3 层，但多层堆焊使开裂倾向增加。焊条电弧堆焊预热与否要视堆焊材料及母材成分和工件刚性大小而定。由于焊条电弧堆焊的生产率较低且劳动条件差，所以主要用于小批量的难焊零件的堆焊和修复堆焊。

焊条电弧堆焊所用的堆焊焊条根据用途可以分为：

D10×～24×为不同硬度的常温堆焊焊条；

D25×～29×为常温高锰钢堆焊焊条；

D30×～49×为刀具工具堆焊焊条；

D50×～59×为阀门堆焊焊条；

D60×～69×为合金铸铁堆焊焊条；

D70×～79×为碳化钨堆焊焊条；

D80×～89×为钴基合金堆焊焊条。

其中×代表焊条药皮类型。如 2—钛钙型，6—低氢（钾）型，7—低氢（钠）型，8—石墨型。

2.2 堆焊工艺

堆焊前应当对堆焊材料进行烘干处理，以减少熔池及堆焊层中的氢，防止气孔和冷裂纹。烘干处理要严格按照焊条说明书的规定进行。烘干温度过高时，药皮中的某些成分会发生分解，降低机械保护效果；烘干温度过低或时间不够时，则受潮的堆焊材料中的水分去除不彻底，仍可能产生气孔或延迟裂纹。一般酸性焊条需在 70～150℃烘干 1～2 h，碱性低氢型焊条需要在 350～400℃下烘干 1～2 h。对于氢含量有特殊要求的低氢型焊条，堆焊前在 450℃下保温 2 h，烘干后放在 100～150℃的恒温箱内，随用随取，若在常温下放置时间超过 4 h，则应重新烘干。

焊条电弧堆焊时需根据焊条药皮的类型来选择焊机的种类和极性，低氢（钠）型焊条一定要采用直流反接，以保证电弧燃烧稳定；低氢（钾）型焊条和钛钙型焊条推荐用直流反接；石墨型焊条建议用直流正接，这时稀释率较低，熔敷效率较高，堆焊层质量较好，当然也可选择价格较低的交流电源，但此时电弧稳定性较差，功率因数较低。

焊接规范参数如电弧电压、电流、堆焊速度、运条方式、焊条与工件的距离、相邻两焊道的搭接量及堆焊顺序等对堆焊效率、堆焊层厚度和宽度、稀释率等都会产生影响。另外，电流过大、电弧太长还会增加合金元素的烧损，电流小、电弧短对合金元素过渡有利。为了减少气孔和避免熔合不良缺陷，通常采用前倾焊，即焊条前倾、电弧向后吹。

焊条电弧堆焊最易产生的缺陷是裂纹，防止裂纹的有效措施是焊前预热和焊后缓冷。裂纹倾向与堆焊金属的碳含量和合金元素的含量有关，对碳钢和低合金钢材料，预热温度往往根据堆焊材料的碳当量进行估算，碳当量的计算公式为：

$$Ceg = C + 1/6Mn + 1/24Si + 1/5Cr + 1/4Mo + 1/15Ni \quad (6.2\text{-}1)$$

根据碳当量确定的预热温度见表 6.2-1。

表 6.2-1 堆焊材料与预热温度的关系

碳当量/%	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
预热温度/℃	≥100	≥150	≥200	≥250	≥300

另外，预热温度还与工件的材质、刚性大小及堆焊厚度等有关，一般工件的碳含量和合金元素含量越高，工件的刚性越大，堆焊层越厚，则所需的预热温度越高。但应当指出，预热温度不是越高越好，对于有些焊接材料或母材，预热温度过高可能导致塑性和韧性降低，劳动条件也会更加恶化。有时也可用碳含量较低、硬度适中的过渡层来降低预热温度或取消预热措施。整体预热一般在炉中加热，而局部预热可以采用火焰或红外线加热。

3 埋弧堆焊

埋弧堆焊（submerged arc surfacing）的电弧是掩埋在颗粒状焊剂下面的，当焊丝和焊件之间引燃电弧，电弧热使焊件、焊丝和焊剂熔化，金属和焊剂蒸发形成的气体形成气泡，电弧在气泡内燃烧，而气泡上面覆盖了一层焊剂熔化形成的熔渣，熔池受到熔渣和气泡的保护，很好地隔离了空气与熔池的接触，而且使弧光辐射不能散射出来，同时避免了飞溅。电弧向前移动时，电弧力将液态金属推向熔池后方，在随后的冷却过程中，这部分金属凝固形成堆焊层，而熔渣凝固成渣壳。熔渣不仅对堆焊金属起到机械保护作用，而且还参与熔池的冶金反应，对堆焊金属起到合金化的作用。图 6.2-1 是埋弧堆焊过程的示意图。

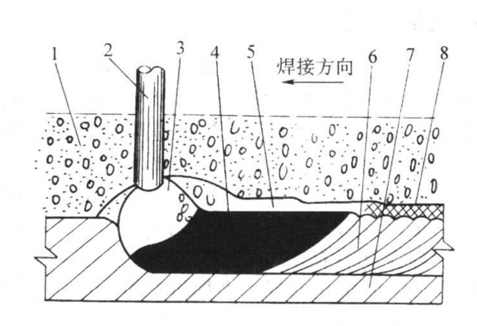


图 6.2-1 埋弧堆焊过程示意图

1—焊剂；2—焊丝；3—电弧；4—熔池；5—熔渣；6—焊缝；7—工件；8—渣壳

3.1 特点及应用范围

埋弧堆焊时电弧在焊剂下燃烧，既无电弧的弧光辐射，又没有飞溅，因此，埋弧堆焊的生产条件优于其他类型的电弧堆焊方法，操作人员不必进行专门的防护。埋弧堆焊时采用大电流，通常为 300～500 A，有时高达 900 A，因而熔敷速度大，生产率高。埋弧堆焊的机械化和自动化水平高，因而堆焊层的性能稳定，成形美观，极少产生气孔、夹渣等缺陷。所以，这种堆焊方法特别适合大面积堆焊。

埋弧堆焊的设备较大，移动不太方便，焊剂使用前要干燥、储存较困难，这些因素不利于现场堆焊。与其他类型的电弧堆焊相比，埋弧堆焊由于熔渣的隔热和热辐射损失小，传入工件的热量较多，因而其稀释率也较高，为了获得成分和性能均满足要求的堆焊金属，经常需要堆焊 2～3 层。堆焊时工件的温度梯度大，易引起开裂，故常需要预热和缓冷措施，但预热温度过高（超过 315℃）可能造成脱渣困难。埋弧堆焊的熔池较大，颗粒状焊剂一般只适合于水平位置的堆焊，对圆柱形及大平面的工件堆焊较合适，不太适合堆焊小零件。国外如乌克兰巴顿电焊研究所开发了仰面位置的埋弧焊接技术和设备，但设备复杂，对堆焊材料提出了特殊的要求。

埋弧堆焊是应用最广泛的电弧堆焊方法之一，在大直径容器内壁堆焊不锈钢耐腐蚀层、轧钢机各类轧辊上堆焊耐磨层以及大面积堆焊制造双金属板等方面得到了广泛应用。埋弧堆焊能够使用的堆焊材料有碳素钢、低合金钢、不锈钢、耐热钢以及某些有色金属，如镍基合金、铜基合金等。



3.2 堆焊工艺

埋弧堆焊采用的堆焊材料一般是焊丝，可以是单丝，也可以采用双丝或多丝，近年来采用药芯焊丝、带极以及宽带极的埋弧堆焊技术也得到了发展和应用。由于埋弧堆焊采用的焊丝直径较粗，电弧具有水平的静特性曲线，所以一般选用具有下降外特性的焊接电源。埋弧堆焊的电源可以是交流电源，也可以是直流电源或交直流并用，在生产中具体选用何种电源应当根据焊接电流范围、采用焊丝的数量、焊剂类型以及焊接速度来确定。直流电源用于小电流堆焊或合金钢的自动埋弧堆焊的场合，从降低稀释率和提高堆焊熔敷速度的角度出发，宜采用直流正接。交流电源用于大电流堆焊，此时堆焊熔敷速度和稀释率介于直流正接和反接之间。各种类型的埋弧堆焊工艺参数如电流、电压、堆焊速度都可以单独调节，力求在熔敷速度、稀释率和堆焊层成形等方面达到最佳状态，即实现高效、优质和低稀释率的目标。堆焊电流加大，稀释率、熔深及堆焊层厚度均加大，提高堆焊速度也会导致稀释率增加，电压对稀释率的影响不明显。焊机的机头与工件的距离对熔深和稀释率有很大影响，若工件表面不平整，或者机头高度定位不准确，都会导致稀释率不稳定，严重时可能产生熔合不良。

为了降低稀释率和提高熔敷速度，埋弧堆焊方法在不断改进。电极类型有单丝、多丝、带极之区别，电极的连接方式也存在串列、并列和串连电弧等类型。

单丝埋弧堆焊适合于小面积堆焊或要求限制堆焊热输入的场合。为了减小稀释率可以采取下坡堆焊、提高电弧电压、降低焊接电流、减小堆焊速度、焊丝前倾及增加焊丝直径等措施。电极摆动也可以使焊道宽度增加、稀释率下降、相邻焊道的熔合质量得到改善。单丝埋弧堆焊所使用的焊丝直径多为1.6～4.8 mm，焊接电流为160～500 A，交流和直流电源均可以采用。

多丝埋弧堆焊有串列双丝双弧、并列多丝和串连电弧等多种类型。串列双丝双弧埋弧堆焊时，位于前面的电弧电流较小，后面的电弧则采用大电流，这样可以使堆焊层及热影响区的冷却速度缓慢，降低淬硬和开裂倾向。并列多丝埋弧堆焊时，可以加大电流，提高生产率，熔深较浅，有利于获得低稀释率。串连电弧堆焊时，电弧在焊丝之间燃烧，因而熔深更浅，稀释率更低，但为了保证两根焊丝都能均匀熔化，宜采用交流电源。

采用带极进行埋弧堆焊可以进一步降低稀释率、提高熔敷速度，且得到的堆焊层宽而平整。带极堆焊可以获得低于10%的稀释率。采用的带极厚度为0.4～0.8 mm，有时也用1.5 mm厚的，宽度为30～120 mm，当采用更宽的带极（如180 mm）进行堆焊时，必须借助外加磁场控制电弧，以防止磁偏吹。若采用添加冷带极的双带极埋弧堆焊技术，可以使生产率提高2.5倍，而稀释率可以进一步得到降低。

埋弧堆焊的工艺参数举例见表6.2-2。

表6.2-2 埋弧堆焊不锈钢材料的典型工艺参数

电极型式		电极尺寸 /mm	电源极性	电流 /A	电压 /V	堆焊速度 /cm·min⁻¹	电极摆动幅度/mm	熔敷速度 /kg·h⁻¹	稀释率 /%
单丝		1.6	正接	240	34	12.7	19	4.1	15～20
		2.4	正接	350	42	15.2	32	9.1	15～20
		2.4	交流	350	30	28.0	0	5.0	20～25
		3.2	交流	450	32	28.0	0	5.5	20～25
		4.0	交流	500	34	28.0	0	5.9	20～25
双丝串连		4.0	交流	400	26	25.4	0	18.6	20～25
三丝串连		4.0	交流	480	28	35.6	0	19.5	15～20
六丝	第一丝	1.6	反接	255	27	12.7	16	37.7	15～20
	其他丝	1.6	正接	1 125	30	12.7	16	37.7	15～20
带极		0.5×30	反接	400	25	17.8	0	7.3	15～20
		0.5×60	反接	700	27	17.8	0	14.6	15～20
		0.5×90	反接	1 250	27	12.7	0	27.2	15～20
		0.5×120	反接	1 550	27	12.7	0	35.4	15～20
		0.64×25	反接	525	27	30.5	0	13.6	10～15
		0.64×50	反接	1 050	27	30.5	0	27.2	10～15
		0.64×100	反接	2 100	27	30.5	0	54.5	10～15

埋弧堆焊最常见的缺陷是气孔和夹渣。焊剂吸潮可能导致气孔产生，特别当使用回收的焊剂时这个问题更加突出，采用真空式焊剂回收装置可以有效分离焊剂与尘土，从而降低气孔形成倾向。堆焊时焊剂覆盖不充分可能使电弧外露，空气因此可能被卷入到熔池中导致气孔，当堆焊小直径的环形焊缝（小直径轧辊等）时容易出现这种现象，应当采取措施防止焊剂散落。电弧磁偏吹也能导致气孔，特别是直流电弧堆焊时这种现象更容易发生，为了减少磁偏吹的影响，应尽可能选择交流电源，工件上焊接电缆的连接位置尽可能远离焊缝的终端。埋弧堆焊时夹渣的可能性除了与焊剂的脱渣性能有关外，还与堆焊工艺有关，平而凸的焊道脱渣容易，故不易产生夹渣。

4 钨极氩弧堆焊

钨极氩弧堆焊亦称TIG堆焊（Tungsten Inert Gas Surfacing），是在氩气保护下，利用钨电极与工件之间产生的电弧热熔化堆焊材料和工件的表面形成堆焊层的方法。堆焊设备包括电源、引弧及稳弧装置、供气系统、水冷系统和控制系



统及焊枪等部分。

4.1 特点及应用范围

钨极氩弧堆焊时电弧稳定，即使在很小的电流（< 10 A）下也能稳定燃烧，适合于精密堆焊。氩气对母材和堆焊熔池的保护效果好，有利于含活性合金元素堆焊材料的堆焊，以及在易氧化的母材（如有色金属、不锈钢等）上堆焊。热源和堆焊材料可以分别控制，热输入易调节，可以在各种位置下实施堆焊过程。由于填充材料不通过电流，故不会产生飞溅，焊缝成形美观。熔敷速度较低是缺点，但浅熔深有利于获得低的稀释率。另外，钨极的电流承载能力较差，过大的电流可能导致钨极熔化或蒸发，进入熔池的钨微粒可能污染堆焊金属。

与氧乙炔火焰堆焊相比，钨极氩弧堆焊的能量密度较高，故一般不必对工件预热，工件的变形小，但稀释率比火焰堆焊时高一些，在一些大型工件或者焊接性不好的母材上堆焊时，可以用钨极氩弧堆焊代替火焰堆焊。如用钛作稳定剂的不锈钢件、含铝的镍基合金零件、不允许增碳的材料、或在火焰堆焊时易蒸发的材料等。

钨极氩弧堆焊的熔敷速度虽然不高，但堆焊层的质量好，所以适合堆焊尺寸小、质量要求高、形状复杂的工件。如在汽轮机叶片上堆焊很薄的钴基合金，即可以减少钴的氧化烧损，又可以保证较低的稀释率。

4.2 堆焊工艺

钨极氩弧堆焊要求采用具有陡降或恒流外特性的电源，以减少或排除因弧长变化而引起的电流波动。原则上钨极氩弧堆焊使用的电流可以是直流正接、直流反接和交流三类，但一般推荐用直流正接，以防止钨极发热量大造成钨极的熔化以及污染堆焊金属，如果需要在铝合金、镁合金和铝青铜等易氧化的金属上堆焊时，为了利于氧化膜的去除和避免钨极过热，可以采用交流钨极氩弧堆焊方法。

钨极氩弧堆焊所采用的堆焊材料有丝状、管状和铸条状，采用连铸法可以将韧性较差的堆焊材料制成长条状，使堆焊过程易实现自动化。自动堆焊时一般工件不动，焊枪移动，有利于在大工件上进行堆焊。依靠工艺参数的严格控制，如电流、堆焊速度、送丝速度、焊枪的摆动等，能够获得高质量和重复性好的堆焊层。用衰减电流的办法控制堆焊焊道末端的凝固速度可以有效预防弧坑处产生缩孔和裂纹缺陷。采用摆动焊枪、脉冲电流、小电流堆焊等办法可以使堆焊稀释率显著降低。为了提高熔敷速度且不显著增加稀释率，可以用电阻热预热填充焊丝。当堆焊含硬质相的复合堆焊材料时，为了降低碳化钨等硬质相的熔化和分解，可以先用钨极氩弧熔化母材的表面，随后将含硬质相的复合堆焊材料填加到熔池中，或者将碳化钨等硬质合金直接填加到母材表面形成的熔池中，依靠母材表面熔化的金属将碳化钨等硬质颗粒粘结在母材表面，这些措施可以保证获得在母材表面均匀分布的硬质颗粒堆焊层。

5 等离子弧堆焊

等离子弧堆焊（plasma arc surfacing）是利用等离子弧作热源，将堆焊材料（焊丝、铸条或粉末）熔敷到母材上获得堆焊层的方法。焊接过程所采用的等离子弧有三种类型，即非转移型、转移型及联合型。堆焊过程一般采用联合型或转移型等离子弧作为热源。等离子弧堆焊有粉末等离子弧堆焊、填丝等离子弧堆焊等类型，容易加工成焊丝的堆焊材料均可用填丝法堆焊；对于成形困难的堆焊材料，可以将其机械混合成粉末，或用粉末冶金法制备成自熔性合金粉末，用粉末等离子弧堆焊方法进行堆焊；也可将堆焊合金预制成环状或其他所需形状，放置在零件的堆焊部位，用等离子弧加热熔化形成堆焊层。

5.1 特点及应用范围

等离子弧的显著特点是电弧在机械压缩、磁收缩和热收缩作用下被强烈压缩，能量密度比电弧提高了 1 ~ 2 个数量级，温度高，传热率和热利用率显著提高，所以熔敷速度快，熔深浅、稀释率低，工件的变形也小。等离子弧燃烧稳定，弧长变化对电流的影响小，容易保持电弧的挺度和方向性，堆焊材料的送给和等离子弧参数可以分别控制，所以堆焊层的成形和稀释率的控制较容易。等离子弧堆焊采用惰性气体作保护气，对熔池的保护效果好，钨极对堆焊金属的污染少，堆焊层的质量显著提高。

粉末等离子弧堆焊方法所能堆焊的材料种类多，如铁基、镍基、钴基合金，含碳化钨的复合堆焊合金，甚至碳化钨颗粒等都能堆焊；等离子弧堆焊时由于能量密度高，适合在低熔点母材上堆焊；堆焊过程完全机械化，特别适合大批量、高效率的堆焊过程；容易获得低稀释率的薄堆焊层，这对于如钴基等贵重合金的堆焊时具有更重要的意义；堆焊层的厚度控制精确，改变电流、送粉速度、堆焊速度和摆动幅度，可以获得厚度范围为 0.25 ~ 6.4 mm、宽度为 4.8 ~ 38 mm的堆焊层。粉末等离子弧堆焊在阀门密封面、发动机阀座、钻探工具、刃具、轧机导辊以及模具等零件的堆焊中得到了广泛应用。

填充焊丝的等离子弧堆焊方法有冷丝和热丝两种。填充冷丝的熔敷速度较低，主要用于各种阀门堆焊及小面积堆焊耐磨和耐腐蚀合金。热丝堆焊显著提高了熔敷速度，且不显著提高稀释率和工件的变形程度，因而特别适合大面积的自动堆焊，如压力容器内壁堆焊不锈钢、镍基、铜基合金等。预制型等离子弧堆焊适用于形状简单、批量大的，如发动机排气阀等零件的堆焊。

等离子弧堆焊设备比较复杂，而且通常需用两个电源供电以维持转移弧和非转移弧，因此设备价格比较贵；堆焊过程消耗的气体量大，堆焊过程需要调整和控制的参数较复杂，故对焊工的技术要求也较高，等离子堆焊焊枪喷嘴的寿命较短，需经常更换，这都增加了堆焊成本；由于热梯度较大，为防止开裂，大工件堆焊时必须预热，而在预热的工件上长时间堆焊又将引起焊枪的过热，会破坏堆焊过程的稳定，因此也限制了等离子弧堆焊在大面积耐磨层堆焊中的应用。

5.2 堆焊工艺

具有下降或陡降特性的电源均可以用于等离子弧堆焊，保护气体一般采用 Ar，此时空载电压只需 65 ~ 80 V；等离子弧堆焊时的电源极性为钨极接负极，工件和喷嘴接正极。

（1）填丝等离子弧堆焊

填丝等离子弧堆焊有手工堆焊和自动堆焊两种。自动堆焊设备中增加了送丝机构，焊接小车或转动胎夹具。

冷丝堆焊时，便于拔制成焊丝的堆焊材料，一般均采用自动堆焊，如不锈钢和铜合金堆焊材料等，都用送丝机构，使堆焊过程实现了自动化。拔丝困难的材料，如钴基合金、含碳化钨的复合合金等，可以铸成棒条，采用手工送丝进行堆焊，近年来，管状焊丝应用也不断扩大。根据工件和堆焊层尺寸的要求，可以采用一根焊丝或几根焊丝并排送给的方式，多根焊丝堆焊时等离子弧在摆动过程中加热熔化堆焊材料和母材表面形成堆焊层。改变电流、送丝速度、堆焊速度和等离子弧的摆动幅度等可以使堆焊层尺寸在较大范围内变化，堆焊层厚度为 0.8 ~ 6.4 mm，宽度为 4.8 ~ 38 mm。冷丝堆焊在工艺和堆焊层质量方面较稳定，但熔敷速度较低。冷



丝等离子弧堆焊设备可以用普通的等离子弧焊机进行改装。

为了在不显著增加稀释率情况下提高熔敷速度，可以利用辅助热源预热焊丝，这种堆焊方法称为热丝等离子弧堆焊，若采用双热丝可以使熔敷速度大幅度提高，堆焊过程的机械化程度也较高。图6.2-2为典型的双热丝等离子弧堆焊过程示意图，焊丝可以是实心的，也可以为管状的。焊丝预热采用独立的交流电源，堆焊时等离子弧电流和焊丝电流可分别调节，焊丝在电阻热作用下熔化并连续地覆盖在等离子弧前面的母材表面，等离子弧再将其与母材熔焊在一起形成堆焊层。通过调节送丝速度和预热电流，可以控制焊丝正好在等离子弧前熔化，而又避免打弧现象，工艺灵活性较大。热丝等离子弧堆焊国内已经有专用设备，如LS-500-2型双热丝等离子弧堆焊机。表6.2-3列举了等离子弧双热丝堆焊不锈钢的典型工艺规范。

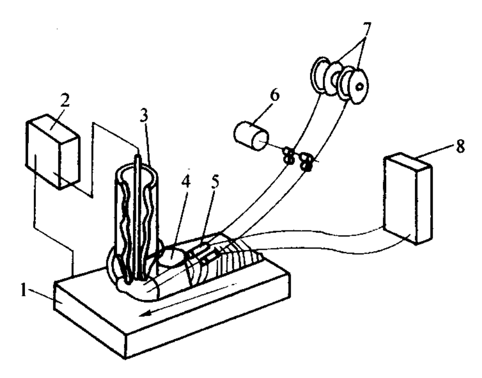


图6.2-2　双热丝等离子弧堆焊过程示意图
1—工件；2—等离子弧电源（直流）；3—焊枪；
4—气体保护拖罩；5—焊丝预热接头；6—电动机；
7—填充焊丝；8—预热电源（交流）

表6.2-3　双热丝等离子弧堆焊不锈钢材料的典型工艺规范

电弧电流 /A	电弧电压 /V	气体流量 /L·min⁻¹	焊丝直径 /mm	焊丝预热电流 /A	堆焊速度 /cm·min⁻¹	熔敷速度 /kg·h⁻¹	稀释率 /%
400	38	23.4	1.6	160	20	18~23	8~12
480	38	23.4	1.6	180	23	23~27	8~12
500	39	23.4	1.6	200	23	27~32	8~15
500	39	23.6	2.4	240	25	27~32	8~15

（2）粉末等离子弧堆焊

粉末等离子弧堆焊过程示意图见图6.2-3。堆焊粉末由焊枪中喷出，非转移弧将其加热至熔融状态，转移弧将熔融状态的粉末完全熔化并与母材结合形成堆焊层。改变转移电弧的电流可以控制工件的熔深和堆焊层稀释率，改变非转移弧的电流能够控制粉末的熔融状态，调节送粉速度和堆焊速度可以控制堆焊层厚度，而调节焊枪的横向摆动幅度可以获得不同宽度的堆焊层。

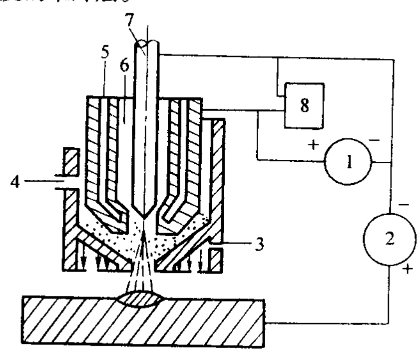


图6.2-3　粉末等离子弧堆焊过程示意图
1—非转移弧电源；2—转移弧电源；3—保护气体；
4—粉末及送粉气体；5—冷却水；6—等离子气；
7—钨极；8—高频振荡器

粉末等离子弧堆焊可以将稀释率控制在5%~15%范围内，但为了获得稀释率小于5%的堆焊层，传统的方法是采用内径较大（4~8 mm）的喷嘴，压缩比较小（0.8~1.4）的弱压缩等离子弧，堆焊熔敷速度一般都低于6 kg/h。也就是说，粉末等离子弧堆焊的低稀释率是它的优点，而熔敷速度不高却是它的不足，故研究开发高效、低稀释率的粉末等离子弧堆焊技术是目前国内外研究的方向，国外（如德国）已有应用于生产的较成熟技术，国内在设计粉末等离子弧堆焊焊枪时，通过采用较小的压缩孔径（2.0~4.0 mm），较大的粉末会交点到工件的距离（10~20 mm）等措施，充分利用了高速飞行粉末的动能，从而初步获得了较低的稀释率，而熔敷速度能提高2~5倍的先进粉末等离子弧堆焊技术，并有望尽快在生产中应用。

6　熔化极气体保护堆焊

熔化极气体保护堆焊（gas metal arc surfacing）简称GMAS堆焊，它是在保护气体的氛围中用可熔化的焊丝与母材之间的电弧作为热源，使连续送进的焊丝不断熔化并过渡到母材表面形成堆焊层的一种堆焊方法。由于熔化极气体保护堆焊对熔池的保护简单，堆焊区容易观察，焊枪操作方便，生产效率高，便于实现全位置堆焊和堆焊过程的机械化和自动化，因此在生产中被广泛应用。根据保护气体的种类、堆焊材料的形状及工艺特点，可以将熔化极气体保护堆焊分为惰性气体保护堆焊（MIG）、混合气体保护堆焊（MAG）、CO_2保护堆焊、自保护电弧堆焊及振动堆焊等。

熔化极气体保护堆焊设备可以分为半自动和自动堆焊两种类型，主要由焊接电源、送丝机构、焊枪及行走机构（自动堆焊）、供气系统和冷却系统、控制系统等部分组成。

熔化极气体保护堆焊通常采用直流电源，电源功率取决于电流范围，一般采用15~500 A的焊接电流，特殊情况下可能达到1 500 A，电源的负载持续率在60%~100%范围内，空载电压为55~85 V。为了获得稳定的熔滴过渡，一般都采用直流反接。焊接电源的外特性有平特性和下降特性两种，当保护气体为惰性气体、富Ar的混合气体以及具有氧化性的CO_2，焊丝直径小于1.6 mm时，生产中多采用平特性电源；当焊丝直径大于2.0 mm时，生产中一般采用下降特性电源，并配以变速送丝机构。

6.1　MIG堆焊工艺及其应用

MIG堆焊多采用Ar气。惰性气体的保护效果好，可以显著降低堆焊材料中合金元素的氧化损失，电弧燃烧稳定，飞溅极小，特别适合于镍基合金、钴基合金的堆焊。MIG堆焊焊丝直



径范围为0.8~2.5 mm，但直径小于1.6 mm的细丝更常用。

影响堆焊层质量的工艺参数有电流、电压、堆焊速度、焊丝干伸长、焊丝直径、焊丝倾角及极性等。焊接电流增加时，熔深和堆焊层厚度增加，而堆焊层宽度几乎不变，因而熔敷速度和稀释率均增加；电弧电压升高时，堆焊层宽度增加，而熔深和堆焊层厚度略有减小，因而可以获得平坦且低稀释率的堆焊层。堆焊速度降低时，熔池体积增大，母材熔深减小，而堆焊层宽度增加，提高堆焊速度时，熔深和堆焊层宽度均减小，过高的堆焊速度将导致咬边缺陷产生。焊丝的干伸长越长，焊丝的熔化速度越快，熔敷速度提高，但干伸长过大将导致堆焊层厚度过大，严重时导致电弧燃烧不稳定，堆焊层成形不良；干伸长过短，电弧易烧导电嘴，金属飞溅易堵塞导电嘴；一般选择干伸长为13~25 mm。

6.2 CO_2 气体保护堆焊工艺及其应用

CO_2 气体保护堆焊具有低成本、抗氢气孔能力强、易进行全位置堆焊等特点，但由于保护气体具有氧化性，因此堆焊过程中合金元素的烧损严重，而且飞溅较大，所以一般用于对堆焊层性能要求不高的黑色金属材料的堆焊，如堆焊机车和车辆轮毂孔、球铁轴瓦以及泥浆泵等。

CO_2 气体保护堆焊所用的焊丝必须加入足够数量的脱氧元素，但脱氧后的生成物不应对堆焊层造成如气孔、夹渣等不良后果，通常还要在焊丝表面镀铜或涂防护油以防止焊丝锈蚀。

焊接电压、电流、焊丝直径和干伸长都会对堆焊层质量产生影响。一定的焊丝直径有一定的电流调节范围；电压的大小决定了电弧长度和熔滴过渡形式，因而对堆焊层成形、飞溅、缺陷及堆焊层性能有很大影响，实现希望得到的短路过渡和射流过渡的条件之一是保持较短的电弧长度，电压过低易出现固态焊丝插入熔池的现象，电压过高，飞溅增加，为了获得稳定的堆焊过程，电弧电压必须与电流匹配。焊丝直径根据熔滴过渡型式确定，短路过渡主要采用细丝，直径范围为0.6~1.2 mm，焊丝直径增加时，飞溅颗粒尺寸和数量均增加，若焊丝直径大于1.6 mm，则采用射流过渡进行堆焊。焊丝的干伸长一般选择5~15 mm，特别是细丝堆焊时，更要严格控制焊丝的干伸长。

6.3 自保护电弧堆焊工艺及其应用

自保护电弧堆焊是熔化极气体保护堆焊的一种变形，它采用管状焊丝，焊丝芯部装有造气剂、造渣剂和脱氧剂组成的焊剂，故堆焊时不需要外加的气体保护。焊丝干伸长较长，焊丝直径较粗（一般为2.4 mm），故熔敷速度比气体保护堆焊要大一些；因堆焊工艺性较好，一般不必预热即可堆焊；管内填充合金元素较容易，合金过渡系数较高。自保护电弧堆焊主要用于堆焊铁基合金和碳化钨，也可以堆焊钴基合金。由于堆焊电流较大，故仅限于水平位置的堆焊，也不适合小零件的堆焊。另外，与气体保护堆焊相比，这种堆焊方法的保护效果差一些，易出现气孔等缺陷，飞溅也较大，脱渣性也不如埋弧堆焊，连续多道或多层堆焊时需要不断清理渣壳，在一定程度上影响了堆焊效率。管状焊丝自保护电弧堆焊的稀释率较低，而且管状焊丝中便于加入碳含量很低的材料，故堆焊层的碳含量低而合金元素的含量较高，这在堆焊不锈钢耐腐蚀层的情况下是十分重要的。

半自动堆焊的设备比较简单，由电源、焊枪和送丝机构组成，价格低、轻便，适合现场堆焊，对焊工的操作水平要求也不高，堆焊层质量可以与手工电弧堆焊媲美，而熔敷速度可高出3~5倍，因而是一种低成本、高效率的堆焊方法。全自动设备复杂一些，故应用不如半自动设备普遍。

小面积堆焊时，可以采用单根管状焊丝的手工或半自动堆焊，大面积堆焊时，为了提高效率，宜采用多根焊丝或药芯带极自动堆焊，生产中最常用的是2~3根焊丝进行堆焊。

自保护电弧堆焊一般用直流反接，直流正接时飞溅更大。有时也用交流电源。熔敷速度受电流、电压和焊丝干伸长的影响较大。电流增加时熔敷速度提高，但熔深和稀释率也增加。堆焊电压和送丝速度的调节应保证获得稳定燃烧的电弧以降低稀释率，电压过高，合金元素和碳的烧损加重。堆焊速度的调节要同时保证合适的堆焊层厚度和熔池过热度。表6.2-4给出了自保护管状焊丝堆焊不锈钢的工艺参数。

表6.2-4 自保护管状焊丝堆焊不锈钢的典型工艺参数

焊丝直径 /mm	焊丝数	电流 /A	电压 /V	堆焊速度 /$cm \cdot min^{-1}$	熔敷速度 /$kg \cdot h^{-1}$	稀释率 /%	焊丝摆动频率 /次$\cdot min^{-1}$
2.4	1	300	27	51	5.4	20	0
2.4	2	600	27	11	13.6	12	20
2.4	3	900	27	10	20.4	12	20
2.4	6	1 800	27	9	38.6	12	20

6.4 振动堆焊工艺及其应用

振动堆焊也是熔化极气体保护堆焊的一种特殊类型。这种堆焊过程的实质是焊丝在送进的同时以一定频率和振幅振动，使焊丝与工件周期性地短路、放电，焊丝在较低的电压下熔化并稳定地过渡到母材表面形成堆焊层。振动堆焊的工作原理见图6.2-4，堆焊时，焊丝通过送丝机构均匀地送入导电嘴2，其间的振动器使焊丝按一定频率（每秒约100次）和振幅（1.0~2.5 mm）振动，焊丝端部与工件之间产生接触-脉冲放电过程而熔化并过渡到母材表面。振动堆焊具有熔深小，堆焊层薄而平整均匀，工件的受热区变形小，生产率高，成本低等特点，故在农机维修方面得到了广泛应用。

为了实现对熔池的保护，可以采用一定压力的水蒸气向电弧区喷射，隔绝空气，也可以用其他类型的保护气体，甚至还可用焊剂保护。

一台振动电弧堆焊设备由电源、机头、工作台、保护气体、控制系统等部分组成。一般采用具有平特性和良好动特性的直流电源，直流反接。

堆焊电压一般为14~22 V，低于下限电弧不稳定，高于30 V则会失去脉冲放电特点，高碳钢焊丝堆焊电压为14~17 V，中碳钢焊丝的堆焊电压为17~20 V，低碳钢焊丝可采用18~22 V。堆焊电流在平特性电源和等速送丝情况下具有自调节功能，但应注意电流的摆动幅度不能超过10 A。常用的振动频率为每秒70~100次，振幅为1.5~2.5 mm。送丝速度则取决于焊丝直径，经验值可以参考表6.2-5，常用的焊丝直径为1.2~2.0 mm，焊丝干伸长范围为8~12 mm。



振动堆焊广泛应用于汽车、拖拉机磨损零件的修复，也可以用于其他机械磨损零件的修理。如拖拉机的台车轴、摆动轴、后轴、凸轮轴、曲轴、支重轮、引导轮缘、驱动轮等，汽车的后轴钢套、十字节轴、凸轮轴、羊角、曲轴等。

表 6.2-5 振动堆焊焊丝送进速度与焊丝直径的关系

焊丝直径/mm	1.4	1.6	1.8	2.0
送丝速度/mm·min^{-1}	1.5～2.0	1.4～1.7	1.2～1.5	1.0～1.2

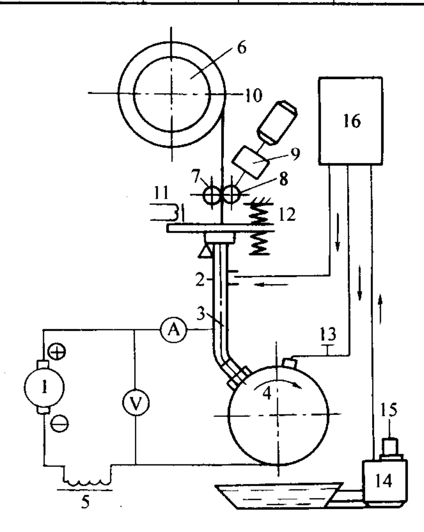


图 6.2-4 振动电弧堆焊原理简图

1—电源；2—焊嘴；3—灯丝；4—工件；5—电感器；6—焊丝盘；7—送丝压紧滚轮；8—送丝滚轮；9—减速器；10—送丝电动机；11—交流电磁铁；12—调节弹簧；13—冷却液供给开关；14—冷却液沉淀箱；15—水泵；16—水箱

7 电渣堆焊

电渣堆焊（electroslag overlays）是利用电流通过液态熔渣所产生的电阻热为热源，使填充材料熔化并熔敷在母材表面形成堆焊层的方法。电渣堆焊所采用的堆焊材料有实心焊丝、管状焊丝、板极、宽带极等。以丝极电渣堆焊为例，堆焊设备一般由电源、送丝机构、焊丝摆动机构、水冷成形块及控制系统等部分组成。从提高堆焊效率的角度出发，板极和宽带极电渣堆焊比丝极堆焊有明显的优势，近年来，具有电渣和电弧联合过程特征的高速带极堆焊技术得到了快速发展。

7.1 特点

由表 6.2-6 可以看出，电渣堆焊的堆焊效率和稀释率的综合指标较高。这种堆焊方法的熔敷速度快，而焊剂的消耗量比埋弧堆焊少得多，因而堆焊成本低。由于采用数根丝极或宽度分别可达 150 mm 和 300 mm 的宽带极和板极，因而堆焊层比带极埋弧堆焊更宽，而且表面平整，熔深均匀，稀释率也较低。除了通过丝状、带状、板状堆焊材料向堆焊层渗合金外，还可以将合金粉末直接加入到熔渣中或以电极涂料的方式进行渗合金，故堆焊层的成分更容易调整。熔渣对母材有预热作用，堆焊时一般不必预热，但由于热输入较大，因此容易使母材的热影响区产生过热组织。电渣堆焊的突出缺点是熔合线附近成分变化过陡，高温使用时堆焊层容易剥离，为了防止堆焊层剥离，当堆焊在含氢环境下服役的压力容器时，一般先用埋弧堆焊方法获得打底层，而后用电渣堆焊方法制备工作层，这样既保证了堆焊效率，又可以获得表面平整光滑的工作层。

表 6.2-6 几种常用堆焊方法的熔敷速度和稀释率的比较

堆焊方法		熔敷速度 /kg·h^{-1}	最小堆焊厚度 /mm	稀释率 /%
氧乙炔火焰堆焊	手工送丝	0.5～1.8	0.8	1～10
	自动送丝	0.5～6.8	0.8	1～10
	手工送粉	0.5～1.8	0.2	1～10
焊条电弧堆焊		0.5～5.4	3.2	10～20
钨极氩弧堆焊		0.5～4.5	2.4	10～20
埋弧堆焊	单丝	4.5～11.3	3.2	30～60
	多丝	11.3～27.2	4.8	15～25
	串联电弧	11.3～15.9	4.8	10～25
	单带极	12～36	3.0	10～20
	多带极	22～68	4.0	8～15
等离子弧堆焊	自动送粉	0.5～6.8	0.25	5～15
	手工送丝	0.5～3.6	2.4	
	自动送丝	0.5～3.6	2.4	
	双热丝	13～27	2.4	
带极电渣堆焊		15～75	15	10～14
熔化极气体保护电弧堆焊		0.9～5.4	3.2	10～40
熔化极自保护电弧堆焊		2.3～11.3	3.2	15～40



7.2 堆焊工艺

电渣堆焊是利用导电的熔渣的电阻热熔化堆焊材料和母材，除引弧阶段外，整个堆焊过程中没有电弧产生，为了获得稳定的电渣过程，希望堆焊过程电压的波动最小，因此要求选择具有平特性的交流电源。此外，电源应具有低电压、大输出电流、控制精度高、补偿网压波动能力强的特点。为了获得稳定的电渣过程，焊剂必须具有良好的导电性。一般电渣堆焊焊剂的电导率需要达到 2～3 S/cm，是普通埋弧焊剂的4～5倍。焊剂电导率的大小取决于焊剂中氟化物（NaF、CaF_2、Na_3AlF_6）的含量，当氟化物的质量分数低于 40%，堆焊过程为电弧过程，在 40%～50%范围内大致为电弧和电渣的联合过程，只有当氟化物的含量超过 50%时方可获得纯电渣过程，由于 CaF_2 是良导体，又是主要的造渣剂，故成为电渣堆焊焊剂的主要成分。另外焊剂还需要良好的脱渣、成形、润湿性等优良的堆焊工艺性和优良的冶金性能。满足上述要求的电渣堆焊用焊剂的种类较多，典型的熔炼焊剂成分（质量分数）约为：$CaF_2$49%，CaO21%，$SiO_2$21%，$Al_2O_3$9%，另外还有些烧结焊剂，如日本 FJ—1、德国的 EST122、美国的 Sandvik37S、国产的 SJ15 和 SHD202 等。

电渣堆焊最适宜的堆焊位置是与垂线成 45°～60°，利用成型模具可进行水平位置堆焊，采用固定式结晶器或水冷滑块可进行垂直位置堆焊。

近年来，为了不断改善电渣堆焊的综合指标，宽带极电渣堆焊和高速带极堆焊技术得到了快速发展。

（1）宽带极电渣堆焊

对于宽带极（宽度大于 60 mm）电渣堆焊，由于磁收缩效应，堆焊层易产生咬边缺陷，带极越宽、电流越大，咬边现象就越严重。采取外加磁场的办法可以有效防止咬边的产生，这种方法也称为磁控法，其原理示意图见图 6.2-5。必须合理布置磁极的位置，选择合适的磁控电流值，磁场过强或过弱均不利于焊道的成形。两个磁极的电流可以分别调整，如对于不预热的平焊位置的堆焊，当带极为 60 mm×0.5 mm时，磁控装置的南、北极的控制电流分别为 1.5 A 和 3.5 A，当采用尺寸为 90 mm×0.5 mm 的带极进行堆焊时，磁控电流分别选用 3 A 和 3.5 A。

影响宽带极电渣堆焊质量的工艺参数有焊接电压、焊接电流、堆焊速度、带极的干伸长、焊剂层厚度、相邻焊道的搭接量及堆焊位置等。

电压太低时，带极有粘连母材的倾向；电压过高时，电弧现象明显增加，熔池不稳定，飞溅增加，电压可在 20～30 V范围内优化选择。焊接电流增加，焊道的熔深、熔宽及堆高增加，稀释率略有降低，但电流过大会增加飞溅。焊接电流的大小应当根据带极的尺寸确定，如对于尺寸为 75 mm×0.4 mm的带极，电流可以在 1 000～1 300 A 范围内选择。堆焊速度增加，焊道的熔宽和堆高减小，熔深和稀释率明显增加，焊速增加，电弧发生率增加，为控制稀释率，堆焊速度的选择范围一般为 15～17 cm/min。母材相对于堆焊方向的倾斜角度对稀释率和焊道成形的影响较大，一般推荐在平焊位置或倾斜角度不大于 1°～2°的上坡位置进行堆焊。其他工艺参数的推荐值分别为：带极干伸长 25～35 mm，焊剂层厚度 25～35 mm，搭接量 5～10 mm。

宽带极电渣堆焊的显著特点是熔敷效率高，中等电流的宽带极电渣堆焊熔敷效率比埋弧堆焊高 50%；熔深浅且均匀，稀释率可以控制在 10%以下，比埋弧堆焊小 1 倍，单层堆焊就可以获得成分和性能符合要求的工作层；堆焊层成形良好，不易产生夹渣缺陷，堆焊层表面不平度低于 0.5 mm，表面可以不经机加工；合金元素烧损少，不利元素的增量也极少，堆焊层的塑性和韧性指标高于埋弧堆焊；熔合区的碳扩散层较窄，产生马氏体的区域宽度小，熔合区性能优于埋弧堆焊；由于热输入大，母材热影响区过热区的晶粒粗大，因而堆焊层的抗氢致剥离性能较差。

宽带极电渣堆焊的上述特点使其在加氢反应器、煤气工程的热壁交换炉、核电设备压力容器内壁大面积堆焊方面获得了广泛应用。但由于热输入较高，故一般用于堆焊厚度为 50～200 mm 的厚壁工件。另外，由于大部分耐磨合金堆焊材料加工成带状困难，所以，这种堆焊技术目前在制备耐磨堆焊层方面无法应用，主要用于堆焊耐腐蚀层。

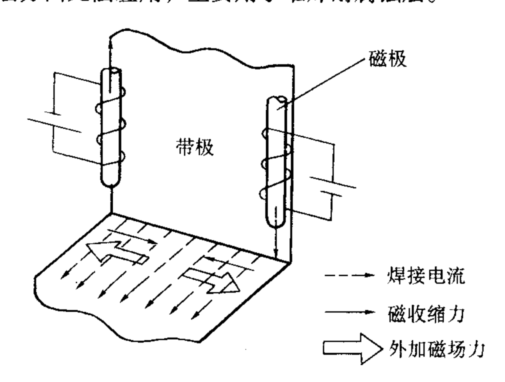


图 6.2-5 磁控方法克服带极电渣堆焊咬边的原理图

（2）高速带极堆焊

高速带极堆焊技术是在带极电渣堆焊技术的基础上，提高焊接速度发展而来的，由于焊接速度的提高，使电弧发生率增加，焊接的导电过程由纯电渣过程变为电弧与电渣的联合过程，但仍然以电渣过程为主。所以，高速带极堆焊对焊接电源、焊剂等方面的要求与带极电渣堆焊一样，但对磁控装置必须进行必要的改进。

随着堆焊速度的提高，为获得满意的堆焊层，必须采用更大的焊接电流。焊接电流的增加使磁收缩力成平方倍地增加，咬边现象更加严重，为此，必须加大磁控电流。磁控电流增加导致励磁绕组发热严重，寿命降低。为了在较小的磁控电流下获得好的磁控效果，需要采取必要的措施，采用一定角度可转动的磁极端头和附加磁极极靴的办法有显著效果。堆焊工艺参数的选择必须根据产品的技术要求合理选定，表 6.2-7 给出了两组经验参数。

由于高速带极堆焊的熔合区具有马氏体与奥氏体双相组织，且晶粒较细，故抗氢致剥离能力较好，堆焊层也因为晶粒细小而具有良好的耐腐蚀性能。由于堆焊过程对母材的热输入小，母材变形小，在薄板堆焊可以获得较好的效果。高速带极堆焊在加氢反应器的制造中得到了应用。高速带极堆焊层的有效厚度虽然比带极埋弧堆焊大，但仍然需要堆焊两层，故不如带极电渣堆焊方便。

表 6.2-7 高速带极堆焊参数举例

带极宽度 /mm	焊接电流 /A	焊接电压 /V	堆焊速度 /cm·min⁻¹	干伸长 /mm	磁控电流 /A
75	1 300～1 500	25～30	28	40	2.0～3.0
120	2 500～2 600	25～30	28	40	2.2～3.5

8 激光堆焊

将扩束的激光作为热源，在低于 10^5 W/cm^2 的能量密度下可以实现自熔合金粉末的堆焊。激光的能量密度较高，堆焊速度可以很快，激光能量可以精确控制和导向，因此采用激光堆焊技术可以获得精密和高质量的堆焊层。

激光堆焊设备一般由激光器、光路、送粉装置、控制系统和工作台等部分组成。国内用于堆焊的激光器一般为 CO_2



激光器，功率在3～5 kW范围。激光堆焊工艺方法可以采用预置粉末激光重熔法，也可以采用自动送粉堆焊法，根据送粉喷嘴与激光束的相对位置，自动送粉堆焊又有侧向送粉和同轴送粉两种。

粉末预置激光重熔堆焊时，可以将合金粉末用有机黏结剂调和，然后涂覆到母材表面，预置涂层凉干后方可用激光进行重熔，以获得无气孔的堆焊层。有机黏结剂的种类很多，如异丙醇、纤维素与丙酮的混合液、松香与乙醇的混合液等。采用有机黏结剂预置合金粉末时应当考虑到增碳对堆焊层的质量可能造成影响。用有机黏结剂预置粉末的方法一般是手工操作，工序比较复杂，生产率较低，为了提高效率，近年来广泛采用热喷涂方法预置粉末，这种方法提高了堆焊效率和质量，但堆焊成本也相应提高了。

采用送粉装置实现自动送粉激光堆焊近年来得到了快速发展，它不仅提高了堆焊效率，而且使堆焊过程实现了自动化，堆焊层质量显著提高。侧向送粉的喷嘴结构简单，成本低，但粉末利用率很低，同轴送粉可以显著提高粉末利用率，只是对喷嘴提出了较高的技术要求，堆焊过程金属蒸气和飞溅容易污染光学器件。

激光堆焊所针对的母材主要是钢铁材料，近年来在铝合金、铜合金、镍基合金及钛合金上采用激光堆焊制备耐磨、耐腐蚀、抗高温涂层技术也开展了广泛研究。所堆焊的合金材料包括镍基、铁基、钴基自熔合金，以及这些自熔合金与陶瓷颗粒的复合粉末材料。激光堆焊技术在国内外的研究十分活跃，我国由于受激光器价格的制约生产中的应用仍未达到普及的程度，但随着国产激光器制造成本的不断降低，激光堆焊的应用前景将十分可观，潜在的应用领域如在刀具和钻探工具上堆焊WC提高耐磨性，在汽轮机和水轮机叶片上堆焊CoCrMo合金提高耐磨和耐气蚀性能，在模具上堆焊Co包WC和镍基合金以提高模具寿命，在轧辊及发动机的凸轮、活塞环等部件上堆焊耐磨、抗疲劳合金等。激光堆焊技术详见本卷第12篇。

9　聚焦光束粉末堆焊

聚焦光束堆焊是以聚焦了的氙灯辐射光为热源，加热堆焊材料使其熔化并熔敷在母材上形成堆焊层的方法。聚焦光束堆焊主要采用各种自熔性合金粉末为堆焊材料。它又可分为预置粉末光束重熔堆焊法和自动送粉光束堆焊法，后者在堆焊时和氧乙炔火焰和激光堆焊一样，在堆焊工艺上可以分别用一步法或二步法来获得堆焊层。

聚焦光束的能量密度较氧乙炔火焰高1个数量级，所以熔敷效率高一些，而且不会对熔池增碳污染堆焊金属。与等离子弧相比，聚焦光束的能量密度低一些，故熔敷效率较低，但聚焦光束属于平静热源，对堆焊熔池无机械力和电磁力的作用，故可以获得较低的稀释率，而且堆焊过程不受母材电、磁等性质的限制。由于聚焦光束的光斑较激光大一些，所以尽管聚焦光束堆焊速度不如激光堆焊快，但一次可以获得较宽的堆焊层，大面积堆焊时可以减少搭接次数，这对于减少缺陷、提高堆焊层质量是至关重要的。

一台聚焦光束堆焊设备一般由光源、聚焦系统、冷却系统、电源、控制系统及工作台组成。目前国内研制的聚焦光束加热设备的最大功率为5 kW，光斑直径为5 mm。采用送粉装置可以实现自动堆焊过程。

9.1　聚焦光束粉末堆焊工艺

衡量光束堆焊层质量的主要指标包括堆焊层成形、稀释率以及堆焊层中是否存在冶金缺陷等。采用粉末预置光束重熔法堆焊时，影响光束堆焊质量的工艺因素包括光束的能量参数、堆焊速度、粉末预置层的厚度和宽度、以及黏结剂的加入量等，而自动送粉光束堆焊时，主要因素是光束能量参数、堆焊速度、送粉参数等。

(1) 预置粉末光束重熔堆焊法

该方法是用黏结剂将合金粉末预置在工件表面，然后用光束重熔形成堆焊层。此时光束的能量密度与光束扫描速度是影响堆焊层质量的重要因素，这两个参数的任意组合可以得到不同的堆焊热输入。采用过小的光束扫描速度时，堆焊金属的氧化烧损及母材的过度熔化将恶化堆焊层成形，且堆焊层被严重稀释，难以保证其设计性能。而光束扫描速过大，堆焊热输入的降低不仅会使堆焊材料熔化不充分，堆焊层表面及内部出现孔洞，同时也导致母材表面熔化不足，降低了堆焊层与母材的结合质量。为保证堆焊层的高质量，光束扫描速度存在最佳范围。

粉末预置层的宽度会影响到堆焊层与母材的结合情况。当粉末预置层宽度大于光斑直径时，焊道边缘由于光束能量密度较低，堆焊合金粉末熔化不充分，不能在母材表面良好润湿，堆焊层易出现边缘翘曲；当粉末预置层宽度过小时，由于母材金属的过度熔化会在焊趾处产生类似咬肉的缺陷。

在热输入一定的条件下，粉末预置层的厚度在很大程度上决定了堆焊层的稀释率，进而影响堆焊层的宏观硬度及其与母材的结合质量。粉末预置层较薄时，堆焊层的稀释率较大；而粉末预置层较厚时，稀释率降低，但预涂层厚度过大会因母材熔化不足导致堆焊层与母材结合不良或未结合。在热输入一定时，极限厚度与合金粉末的熔点有关，熔点越低，则允许的粉末预置层极限厚度越大。与常规堆焊方法相比，光束粉末堆焊即使在堆焊层很薄的情况下，仍可保证较小的稀释率。当预涂层厚度较小（0.5 mm）时，Ni35、Ni60合金粉末光束堆焊层的稀释率分别为4%和2.5%，最大限度地保证了堆焊层的设计成分和性能。

光束堆焊层的硬度与粉末预置层厚度有着密切的联系。当预涂层厚度较小时，光束堆焊层的宏观硬度均低于同种材料的热喷涂层；随着预涂厚度的增加，堆焊层的硬度逐渐达到并超过同种材料的热喷涂层；当厚度超过某一定值时，堆焊层的硬度将趋于稳定，图6.2-6为光束堆焊镍基自熔合金粉末时堆焊层硬度与预涂层厚度的关系。

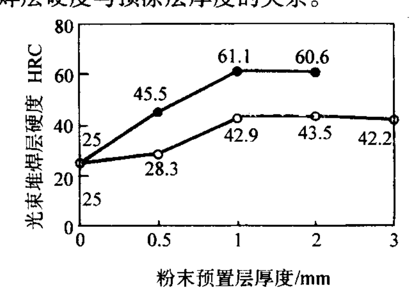


图6.2-6　粉末预置层厚度对光束堆焊层硬度的影响

—●— Ni60光束熔覆层；—○— Ni35光束熔覆层

另外，光束堆焊前粉末预置层中黏结剂的加入量是影响堆焊层成形的重要因素之一。加入过量黏结剂时，堆焊层表面粗糙度增大，易产生气孔；而黏结剂加入量过少时，将导致堆焊层成形恶化。

(2) 自动送粉堆焊

自动送粉光束堆焊过程中可调节的工艺参数有光束能量参数、堆焊速度和送粉速率。光束的能量参数和堆焊速度影响堆焊热输入的大小，送粉速率与堆焊速度影响堆焊焊道单位长度的粉末质量，即线质量，而堆焊热输入和粉末线质量不仅决定了堆焊层的宽度和厚度以及堆焊稀释率和粉末利用率，而且还直接影响到堆焊层与母材的冶金结合质量，因此



是自动送粉光束堆焊时两个至关重要的工艺参数。其变化既可通过调节送粉速率，也可通过调节光束扫描速率实现。图6.2-7给出了聚焦光束自动送粉堆焊时，热输入和线质量对堆焊层与母材结合质量的影响。由图可见存在一个热输入与线质量相匹配的区域，只有在这个区域内才有可能获得与母材冶金结合良好的堆焊层。同样可通过调节堆焊热输入和送粉线质量，以获得较低的稀释率，较高的粉末利用率和所需的堆焊层尺寸。

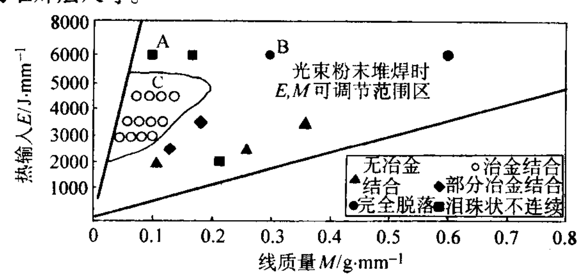


图6.2-7 堆焊热输入和送粉线质量对堆焊层结合质量的影响

9.2 聚焦光束粉末堆焊应用

目前常用的光束堆焊材料多为热喷涂、喷焊用自熔合金粉末，包括镍基合金、铁基合金、钴基合金等，为了改善堆焊层的使用性能，还可以采用复合粉末堆焊，常用的复合粉末增强相有WC、TiC、SiC等碳化物，ZrO_2、Al_2O_3等氧化物。

在母材金属表面制备耐磨涂层是光束堆焊最主要的用途。堆焊材料可选用镍基、铁基或铜基自熔合金粉末，或者由这些自熔合金粉末与WC、TiC组成的复合粉末。光束堆焊碳含量1.0%的NiCrBSi自熔合金粉末，堆焊层的宏观硬度可达64HRC，堆焊层的耐磨性较采用相当热输入获得的TIG堆焊层提高了3倍。采用聚焦光束粉末堆焊技术可以修复焊条切丝机的锤头（T8钢）和刀架（普通碳钢）配副。在灰铸铁表面预涂Cr粉或Cr、Ni混合粉，光束重熔处理后可制备耐腐蚀涂层，涂层耐酸（H_2SO_4）、盐（NaCl水溶液）腐蚀性较灰铸铁母材有明显提高。

10 摩擦堆焊

摩擦堆焊是利用堆焊材料与母材之间的相对运动所产生的摩擦热为热源，将堆焊材料转移到母材表面形成堆焊层的工艺方法。堆焊环形焊缝时，堆焊材料和堆焊件均绕几何轴线作旋转运动；在平板上堆焊直焊缝时，工件不动，堆焊材料（棒状）作旋转和直线运动。平板上堆焊直焊缝的摩擦堆焊方法更具实用价值。

摩擦堆焊的基本原理示意图见图6.2-8，棒状堆焊材料旋转并与母材表面接触，依靠接触面摩擦所产生的热使结合面两侧的材料达到热塑性状态，此时施加顶锻压力实现堆焊金属与母材的连接，与此同时堆焊件沿堆焊方向直线运动，以形成连续堆焊层，堆焊层厚度范围为1.0~2.0 mm。摩擦堆焊的加热过程经过初始摩擦、不稳定摩擦、稳定摩擦及热塑性层形成等阶段，持续时间取决于堆焊材料的直径、转速、摩擦正压力、堆焊材料及母材的热物理参数等。而堆焊层的质量主要取决于堆焊材料的转速、堆焊材料与母材间的横向运动速度、以及堆焊材料与母材间的压力。

摩擦堆焊过程不产生烟尘和飞溅，能量利用率较高，是一种高效清洁的先进堆焊方法。与常规堆焊技术相比，摩擦堆焊可以用于异种材料间的堆焊，堆焊层是由强烈的热锻造作用形成的固相组织，因而可以避免熔化堆焊时容易产生的冶金缺陷；堆焊层的成分几乎不被摩擦稀释，因而可以得到洁净、致密、晶粒细小，力学性能优良，表面平整的堆焊层，一般只需去除厚度0.1 mm左右即可获得光洁的工作表面。

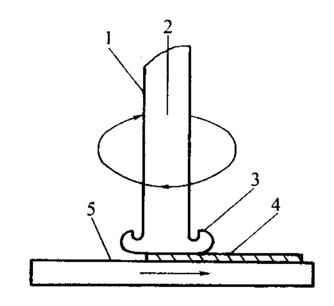


图6.2-8 摩擦堆焊原理示意图
1—旋转的堆焊材料；2—轴向载荷；3—塑性层；4—堆焊层；5—母材

摩擦堆焊同样可以通过多道搭接工艺获得大面积堆焊层。在多道搭接堆焊时，相邻两焊道的搭接区易产生未焊透缺陷，选择合适的搭接量可以避免未焊透。焊道之间的良好连接不能弥补堆焊层与母材之间的未焊合，但可以改善整个堆焊层表面的连续性，当对堆焊层的耐腐蚀性要求高的情况下，需要将未焊透的焊道边缘部分机加工切除后方可以堆焊后续焊道，这样可以保证整个堆焊层与母材间实现均匀的冶金结合。另外，堆焊材料与母材间的相对横向运动会导致连续产生的堆焊层的高温区暴露在大气中，有可能将氧化物带入堆焊层，故根据堆焊材料的情况应当采取必要的气体保护措施。

摩擦堆焊是一种固相连接技术，所以特别适合于焊接性差的材料的堆焊。如将不锈钢材料堆焊到低碳钢表面、钴基合金堆焊到不锈钢表面、2011A铝合金堆焊到2014A铝合金表面等。近年来，国外对采用摩擦堆焊技术制备金属基复合材料表面层进行了研究，堆焊材料为管状，金属基体材料作外皮，内部填充增强体粉末材料，摩擦堆焊过程中，粉末材料转移到发生强烈塑性变形的母材中形成复合材料堆焊层。复合材料堆焊层在阀体表面制备耐腐蚀层、复合管道法兰环形接触面修复制造等方面有较好的应用前景。目前，虽然摩擦堆焊技术在工程中的应用较少见，但在一些零件的维修再制造领域有良好的应用前景，如钢轨的原位修复，蜗轮叶片、冲压模具的修复等。

11 堆焊方法的选择

选择堆焊方法时需要从堆焊材料的形状、各种堆焊方法的特点、对堆焊层的性能要求、堆焊件的结构特点和母材的冶金特性、堆焊成本等几个方面出发，力求达到优质、高效及低成本的目的。

11.1 堆焊材料的形状

选择堆焊方法要和选定的堆焊材料形状相适应，堆焊材料的形状与堆焊方法的关系见表6.2-8。

堆焊材料的形状与它的可加工性有关，拉拔性能较好的材料，可以做成实心焊丝、焊带，如低合金钢、不锈钢、铝青铜、锡青铜、耐蚀镍基合金等，可供埋弧堆焊、熔化极气体保护堆焊等方法使用；而轧拔性能较差的材料，可以铸成棒和条状，供氧乙炔火焰堆焊、钨极氩弧堆焊使用，随着焊接材料加工技术的发展，目前可以将许多高合金的脆性材料制成粉（粒）状，一方面，它们可以用于粉末等离子弧堆焊、氧乙炔火焰堆焊、激光堆焊、聚焦光束堆焊等堆焊方法，同时，还可以将粉末材料制成管状焊丝，同样可服务于多种自动和半自动堆焊方法。很多堆焊合金都能很方便地制成堆焊焊条，但如果合金轧拔性能较差，只能通过药皮过渡合金时，则元素的烧损是主要问题，尤其对贵重金属来说，不是可取的方法。



表 6.2-8　常用堆焊材料的形状及适用的堆焊方法

堆焊材料形状		适用的堆焊方法
条状	焊条	手工电弧堆焊
	铸条（丝、棒）	氧乙炔火焰堆焊，等离子弧堆焊，钨极氩弧堆焊，摩擦堆焊
丝状		氧乙炔火焰堆焊，钨极氩弧堆焊，熔化极气体保护堆焊，埋弧堆焊，振动堆焊，等离子弧堆焊
带状		埋弧堆焊，电渣堆焊，高速带极堆焊
粉状		等离子弧堆焊，氧乙炔火焰堆焊，激光堆焊，聚焦光束堆焊
块状		碳弧堆焊

11.2　堆焊方法的特点

不同的堆焊方法，在稀释率，熔敷速度和最小堆焊厚度等方面都各有特点，具体数据见表 6.2-6。从使用的角度，希望选择稀释率低，熔敷速度高，能焊出性能合格的最小堆焊厚度薄的堆焊方法。但从表中看出，稀释率和熔敷速度之间往往不能兼得，即稀释率低的堆焊方法，它的熔敷速度往往也很低，如粉末等离子弧堆焊具有较低的稀释率，但它的熔敷速度却不令人满意，埋弧堆焊熔敷速度高，但稀释率也高。因此近年来研究开发的一些新的堆焊方法，如双热丝等离子弧堆焊技术，先进粉末等离子弧堆焊技术，宽带极电渣堆焊技术，多带极埋弧堆焊技术等，在获得低稀释率，高熔敷速度方面均取得了一定成效。在选择堆焊方法和确定堆焊工艺时，应在允许的稀释率水平时具有最高的熔敷速度，而稀释率应控制在 20% 以下。最小堆焊层厚度是指能堆焊出最薄的符合要求的表面层的能力，它与堆焊方法的稀释率、表面成形等因素有关，有些资料介绍，氧乙炔火焰粉末堆焊、等离子弧粉末堆焊及聚焦光束粉末堆焊的最小堆焊层厚度可低到 0.2 mm。

11.3　堆焊层的性能要求

堆焊应用范围很广，因而对堆焊层性能的要求差别也很大。堆焊层的性能受到堆焊层成分和金相组织的影响，多数堆焊层是在焊后状态使用的，故组织为铸造组织，成分和组织都很不均匀。成分的变化主要受母材稀释的影响，另外，氧乙炔火焰堆焊时的增碳、电弧堆焊时元素的烧损等也有影响。各种堆焊方法稀释率差别很大（见表 6.2-6），保证堆焊层性能时，稀释率是主要考虑因素之一。不同堆焊方法堆焊层凝固速度差别很大，因而产生不同的金相组织。此外，由于工艺原理和机械化、自动化水平的不同，堆焊层性能的稳定性也有很大差别。如氧乙炔焰堆焊，只要操作得当，堆焊层质量很高。各种自动化堆焊与焊条电弧堆焊相比，堆焊层质量稳定得多。

不同工件堆焊时除了对堆焊层的性能有要求外，对堆焊层质量的要求差别也很大。例如，阀门密封面堆焊时，对堆焊层的致密性要求很高，为保证质量常采用氧乙炔焰堆焊和粉末等离子弧堆焊，而且对堆焊材料的质量和焊工的操作技能提出严格要求。又如对于抗腐蚀的堆焊层，必须保证堆焊层致密且无缺陷，而裂纹、针眼孔、夹渣等小缺陷都可能产生快速的局部腐蚀而引起结构灾难性的破坏。还必须严格控制稀释率，因成分的变化对腐蚀性能影响也很大，所以常用带极埋弧堆焊及改进型的熔化极气体保护电弧堆焊。而在对抗氢致剥离能力要求较高的加氢反应器等的内壁大面积堆焊中，则用高速带极堆焊更有利。相反，在一些只要求耐磨损延长使用寿命，对堆焊层中气孔、裂纹等缺陷的限制不严格，对稀释率也没有特殊要求的场合，如挖土机铲斗等工件的堆焊，可以选择在现场施工方便的焊条堆焊方法。

11.4　堆焊件的结构特点、冶金特点

堆焊件的大小，形状和重量对堆焊方法的选择有重要影响。

对于小工件，只要堆焊位置合适，一般堆焊方法都能采用，但如果要求堆焊层薄，堆焊部位准确，则必须采用氧乙炔火焰堆焊或钨极氩弧堆焊；对于小直径的轴类件，由于不能保持大的焊接熔池，常用单丝埋弧堆焊或管状焊丝气体保护电弧堆焊；堆焊不规则的小工件时，可见度很重要，可用自保护电弧堆焊或焊条电弧堆焊，但前者的熔敷速度高，堆焊成本低。

对于大型件，如大型轧辊、鼓风炉料钟、漏斗等，堆焊面积大，故熔敷速度很重要，宜采用多丝（或多带极）埋弧堆焊，添加冷带极的双带极堆焊等高熔敷速度的堆焊方法；对于难以运输或翻转的大型工件，推荐用焊条电弧堆焊或半自动电弧堆焊。

堆焊时是否采用加热、保温措施也是在选择堆焊方法时应考虑的因素，因为堆焊方法不同，传给工件的热量差别很大。如选用小线能量的堆焊方法，可能要预热；而大线能量的堆焊方法则不一定需要预热。

当母材和堆焊层线膨胀系数差别较大，需要堆焊过渡层时，则用稀释率较大的堆焊方法堆焊，第一层稀释层即可起到过渡层的作用，不必另外焊过渡层，这也是选择堆焊方法时可以考虑的因素之一。

11.5　经济性

堆焊的目的是延长零件工作区的寿命以获取最大的经济效益。所以经济的合理性是选择堆焊方法决定性的因素。堆焊成本包括人工费用、堆焊材料的成本、设备和运输费用。人工费用主要决定于对焊工技能的要求和堆焊方法的熔敷速度、也包括焊前的准备如堆焊材料和工件的清理、加工以及预热、缓冷等的费用。熔敷速度是决定生产率的重要因素，理想的堆焊方法是保证稀释率满足要求的情况下尽量提高熔敷速度。堆焊材料的价格决定于原料价格和堆焊材料的形状。在钴基、镍基和碳化钨等材料中，原料价格起主导作用，而在铁基材料中，材料的形状是决定价格的主要因素。一般地说，管状材料最便宜，冷拔的焊丝最贵，特别是所需批量小时更明显，铸棒和粉粒状的价格介于两者之间。从价格看，粉粒状比铸棒更价廉，但粉粒堆焊材料的熔敷效率低得多。堆焊设备的费用取决于工件的批量，批量小时宜采用现有的通用设备，批量大时，设计一个自动化程度高的专用设备一般更合理。

编写：单际国（清华大学）

第3章　堆焊合金及其应用

堆焊合金可以根据它们的使用性能、合金系统、焊态组织等划分为不同的类型。如按使用性能可将它们大致区分为耐磨堆焊合金、耐腐蚀堆焊合金、耐高温堆焊合金等。但大多数情况下，某一种堆焊合金兼有几种使用性能，所以简单地根据使用性能区分堆焊合金的方法是很不方便的。目前，根据合金的成分和焊态组织区分不同的堆焊合金的方法，是国内外焊接界公认且方便合理的分类方法。

根据以上原则，堆焊合金可以归纳为铁基、镍基、钴基、铜基、含硬质相的复合堆焊合金等几种类型。铁基堆焊合金价格便宜，堆焊金属的性能变化范围广、韧性和耐磨性综合指标高，能满足不同的使用要求，所以它的应用十分广泛，品种也多。镍基和钴基堆焊合金的价格较高，但由于它们的耐高温和耐腐蚀性能好，所以在高温磨损、高温腐蚀的场合下应用较广。铜基合金的耐腐蚀性好，并具有减摩特性，因此也经常用于耐金属间摩擦磨损条件下服役的零件，以及在各种腐蚀介质中服役零件的堆焊。含碳化物等硬质相的复合堆焊合金，虽然价格也较高，但由于具有优异的抗磨料磨损性能，故在抗严重磨料磨损的工件堆焊中占有重要地位。

综上所述，可以把堆焊合金归结为表6.3-1中的几种类型。

表6.3-1　常用堆焊合金的类型

序号	堆焊合金类型	分　类
1	铁基堆焊合金	珠光体类堆焊金属
		马氏体类堆焊金属（普通马氏体钢、高速钢、工具钢、高铬马氏体不锈钢）
		奥氏体类堆焊金属（高锰奥氏体钢、铬锰奥氏体钢、铬镍奥氏体钢）
		合金铸铁类堆焊金属（马氏体合金铸铁、奥氏体合金铸铁、高铬合金铸铁）
2	镍基堆焊合金	镍铬硼硅型、镍铬钼钨型、镍铜型、镍铬钨硅型、镍铬铝型等
3	钴基堆焊合金	
4	铜基堆焊合金	纯铜、青铜、白铜、黄铜
5	复合堆焊合金	由铁基、镍基、铜基、钴基合金与碳化钨（铸造碳化钨或烧结碳化钨）组成的复合堆焊合金
6	喷焊用自熔性合金	镍基、钴基、铁基及含碳化钨自熔性合金

1　铁基堆焊合金

1.1　铁基堆焊合金分类

采用铁基堆焊合金获得的堆焊金属的使用性能，在很大程度上取决于堆焊合金中的合金元素种类及其含量、碳含量及与堆焊金属凝固过程以及冷却速度密切相关的堆焊层微观组织。常用的合金元素有Cr、Mo、W、Mn、V、Si、Ni、Ti、B等。

根据堆焊合金中碳及合金元素的含量，可将堆焊合金划分为低碳低合金钢、中碳低合金钢、高碳低合金钢、中碳中合金钢、高铬钢、高锰奥氏体钢、铬钼奥氏体钢、铬镍奥氏体钢、高速钢、合金铸铁堆焊合金等几大类。

碳含量（质量分数）低于0.3%，且Mn、Cr、Si总含量在5%以下的低碳低合金钢堆焊合金，在一般的冷却速度下，堆焊金属组织以珠光体（包括索氏体和屈氏体）为主，硬度约200~350HBS，当合金元素较多和冷却速度较高时，将出现马氏体，硬度相应提高，该类合金一般在焊态使用，也可通过热处理提高性能，主要用于承受高冲击载荷和金属间摩擦的零件，由于其抗裂性好，故也可用于打底焊。

碳含量为0.3%~0.6%，Cr、Mo或Mn、Si等合金元素总量为5%左右的中碳低合金钢堆焊合金，堆焊金属组织主要是马氏体和残留奥氏体，有时也含有少量珠光体，硬度可达350~550HBS，这类合金具有良好的抗压强度，常用于受中等冲击的磨损件堆焊，由于有一定的裂纹倾向，堆焊时应预热到250~350℃。

碳含量0.7%~1.0%（有时达到1.5%），Cr、Mn、Si等合金元素总量约5%的高碳低合金钢堆焊金属组织主要为马氏体和残留奥氏体，但有时在柱状晶边界会析出网状共晶莱氏体，硬度可达60HRC，一般在焊态使用，其冲击韧度较差且裂纹倾向较大，一般用于堆焊不受冲击或受弱冲击的低应力磨料磨损零件，堆焊时一般应预热到350~400℃。

具有中碳含量和较多的W、Mo、V等碳化物形成元素的中碳中合金钢堆焊合金，堆焊层有强烈的淬硬倾向，即使预热到350℃，也会产生大量的针状马氏体，碳化物在高温下极稳定，这类堆焊合金的热硬性、高温耐磨性和冲击韧度很好，堆焊金属的硬度可达50HRC，特别适合堆焊热加工模具。

高铬钢堆焊合金（质量分数）含有13%左右的铬，碳含量约0.1%~1.0%。碳含量低于0.1%时，组织为马氏体或马氏体+铁素体，硬度50HRC左右，裂纹倾向大，主要用于耐磨和磨蚀零件堆焊；碳含量大于1%的高铬钢堆焊金属属于莱氏体钢，组织为莱氏体+残留奥氏体，耐磨性更好，脆性更大，主要用于冷变形模具堆焊。

高锰奥氏体钢的锰含量约13%，碳含量约0.7%~1.2%，快速冷却时的组织为单相奥氏体，缓慢冷却时碳化物会沿奥氏体晶界析出，使塑性韧性降低，裂纹倾向因此而增大。高锰奥氏体钢堆焊金属经强烈冲击后发生马氏体转变，获得内层为韧性好的奥氏体、表层为较硬的马氏体组织，适于堆焊受强烈冲击的凿削式磨料磨损零件，但这类堆焊金属的耐蚀和耐热性都不好，不能用于高温条件下工作零件的堆焊。

铬镍奥氏体钢堆焊合金是在18-8型奥氏体钢基础上加入Mo、V、Si、Mn、W等合金元素形成的，其特点是耐腐蚀性、抗氧化性和热强性优良，但耐磨料磨损能力不高，主要用于石油化工原子能等行业的耐腐蚀、耐热零件的堆焊。较低的碳含量和奥氏体+铁素体双相组织使其具有很好的抗晶间腐蚀能力，加入Si、W、Mo、V等合金元素提高了高温强度，特别适合于高中压阀门密封面堆焊，加入Mn可提高力学性能和冷作硬化效果，适于堆焊诸如开坯辊等工作时承受冲击的零件表面。

高速钢堆焊合金含0.7%~1.0%C、17%~19%W、4%左右的Cr、1%左右的V。其组织由网状莱氏体和奥氏体转



变产物组成，具有很高的热硬性和耐磨性，但裂纹倾向很大，主要用于堆焊各种切削刀具。

马氏体合金铸铁堆焊合金的碳含量一般为 2%～4%，同时加入总量不超过 15%～20%的 W、Cr、Mo、Mn、Ni 等合金元素。堆焊金属的组织为合金碳化物基体上分布着马氏体＋残留奥氏体树枝晶，硬度达 50～66HRC，这类合金具有很好的抗高应力和低应力磨料磨损性能，抗压强度也很高，但抗冲击性能很差。

高铬合金铸铁堆焊合金的碳含量一般为 1.5%～4.0%，含 Cr 量为 22%～32%，以及适量的 Ni、Si、Mn、Mo、B、Co 等合金元素。这类堆焊金属中含有大量的 Cr_7C_3，基体组织一般为残留奥氏体和共晶碳化物，其抗低应力磨料磨损和耐热、耐蚀性能很高，裂纹倾向很大，一般用于低应力或高应力磨料磨损零件的堆焊。

根据堆焊层的基体组织类型，原则上可以将铁基堆焊合金划分为珠光体、马氏体、奥氏体和莱氏体等四种基本类型的堆焊合金。为读者方便，以下按堆焊层的基体组织类型分别介绍几种典型的铁基堆焊合金材料牌号、化学成分、堆焊工艺及其应用领域。

（1）珠光体钢堆焊金属

珠光体钢堆焊金属的碳含量一般不超过 5%，合金元素的总含量也在 5%以下，主要的合金元素为 Mn、Cr、Mo、Si 等。

珠光体钢堆焊金属焊态的组织以珠光体类为主，包括索氏体和托氏体，硬度为 20～38HRC，提高合金元素含量或冷却速度能促使马氏体形成，堆焊层硬度相应提高。常用的珠光体钢堆焊材料的化学成分及所获得的堆焊金属的硬度见表 6.3-2～表 6.3-4。

表 6.3-2　珠光体钢堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊合金硬度　HRC	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	其他		
1	D102	EDPMn2-03	≤0.20	—	≤3.50	—	—	—	≥22	用于堆焊或修复低碳钢、中碳钢及低合金钢磨损件的表面，车轮、齿轮、轴类等。拖拉机辊子、链轮牙、链轨板、履带板、搅拌机叶片、碳钢道岔等
2	D106 D107	EDPMn2-16 EDPMn2-15	≤0.20	—	≤3.50	—	—	—	≥22	
3	D112	EDPCrMo-A1-03	≤0.25	—	—	≤2.00	≤1.50	≤2.00	≥22	
4	D126 D127	EDPMn3-16 EDPMn3-15	≤0.20	—	≤4.20	—	—	—	≥28	
5	D132	EDPCrMo-A2-03	≤0.50	—	—	≤3.00	≤1.50	—	≥30	
6	D146	EDPMn4-16	≤0.20	—	≤4.50				≥30	
7	D156		≈0.10	≈0.05	≈0.70	≈3.2	—	—	≈31	适用于轧钢机零件的堆焊，如槽滚轧机、铸钢的大齿轮，拖拉机驱动轮，支重轮和链轨节
8	D202A		≤0.15	0.2～0.4	0.5～0.9	1.8～2.3	—	—	26～30	

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-3　珠光体钢堆焊药芯焊丝的成分、硬度及用途

序号	焊丝种类	牌号	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度　HV	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	V		
1	MAG 药芯焊丝	FLUXOF1L50	0.17	0.45	1.4	0.70	—	—	HB225～275	用于零件恢复尺寸层堆焊、过渡层堆焊和受金属间磨损的中等硬度零件表面层堆焊。如轴、惰轮、滑轮、链轮、连接杆等
2		FLUXOF1L51	0.20	0.16	1.5	1.25	—	—	HB275～325	
3		A-250	0.17	0.42	1.21	1.63	0.50	—	290	
4		A-350	0.23	0.42	1.48	2.70	0.20	—	378	
5		AS-H250	0.06	0.48	1.54	1.17	0.40	—	279	
6		AS-H350	0.10	0.65	1.56	1.66	0.49		384	
7	自保护弧焊药芯焊丝	YD176Mn-2	0.12～0.18	0.9～1.2	1.7～2.1	0.55～0.85	0.3～0.5		HRC32～36	
8		GN-250	0.18	0.15	1.4	0.57	0.14		276	
9		GN-300	0.23	0.26	1.42	1.10	0.21		331	
10		GN-350	0.26	0.16	1.42	1.25	0.24		360	
11	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带	FLUXOCORD50 （焊剂 OP-122）	0.14	0.70	1.6	0.6	—	—	220～270	
12		FLUXOCORD51 （焊剂 OP-122）	0.18	0.70	1.7	1.1	—	—	250～350	



续表 6.3-3

序号	焊丝种类	牌号	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度　HV	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	V		
13	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带	S-250/50	0.05	0.67	1.72	0.72	0.48	—	248	
14		S-300/50	0.08	0.84	1.55	0.93	0.47	0.12	300	
15		S-350/50	0.10	0.66	2.04	1.96	0.54	0.17	364	
16		HYB117Mn	≥0.1		1.20～1.60	1.5～2.5		其他～2	HRC≈30	

注：1. 堆焊金属化学成分余量为 Fe。
　　2. 本表数据除特殊标明外分别取自 Sumikin Welding industries Ltd《Sumitomo's Welding Materials And Equpments》和 Oerlikon Ltd《Handbook Welding Consumables》，1996。

表 6.3-4　珠光体钢带极埋弧堆焊层成分、硬度及用途

序号	规格/mm	焊剂/带极牌号	堆焊层金属化学成分（质量分数）/%					堆焊层数	堆焊金属硬度　HV	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo			
1	50×0.4	BH-200/SH-10	0.08	0.57	1.61	0.50	0.20	3	190～220	各种辊子及硬堆焊层打底焊
2	50×0.4	BH-260/SH-10	0.08	0.65	1.61	0.80	0.30	3	240～260	各种辊子及离心铸造模等的堆焊
3	50×0.4	BH-360/SH-10	0.12	0.35	0.65	2.22	1.2 (V0.12)	3	310～360	连铸机夹送辊、送料台辊子

注：1. 带极 SH-10 的成分为：C 0.05%、Si 0.03%、Mn 0.35%、P 0.018%、S 0.005%，其余为 Fe。
　　2. 堆焊金属化学成分余量为 Fe。
　　3. 本表数据取自 Sumikin Welding industries Ltd《Sumitomo's Welding Materials And Equpments》。

（2）马氏体钢堆焊金属

根据碳含量、合金元素含量、性能和用途的不同可将马氏体堆焊金属分为普通马氏体钢、高铬马氏体不锈钢、高速钢和工具钢。

1）普通马氏体钢　这类堆焊金属的碳含量一般在 0.1%～1.0%，有时也达到 1.5%，合金元素总量一般在 12%以下，有时也达到 14%，堆焊金属的硬度在 25～65HRC 之间。这类堆焊金属的碳含量和合金元素种类及数量、堆焊过程的冷却速度直接影响到堆焊金属中碳化物硬质相和马氏体的性质及数量，从而决定着堆焊层的使用性能。合金元素 Cr、Mo、W、V 在堆焊层中形成高硬度碳化物，Mo、Mn、Ni 等可提高合金的淬硬倾向，促使马氏体形成，而 Mn、Si 主要用于改善合金的焊接性，碳含量不仅影响到马氏体的性质，而且对碳化物的形成起决定性作用。根据碳含量的不同，又可分为低碳、中碳和高碳马氏体钢堆焊金属。

低碳马氏体钢堆焊金属的碳含量低于 0.3%，硬度为 25～50HRC 左右，由于其组织为韧性较好的板条马氏体，因而裂纹倾向小，故堆焊时不必预热。该类堆焊金属耐磨性良好，一般可用硬质合金刀具加工，用于受中度冲击和磨损零件的堆焊十分方便。

中碳马氏体钢堆焊金属的碳含量为 0.3%～0.6%，硬度为 38～55HRC 左右，组织为片状马氏体，有时也含有少量的板条马氏体，珠光体和残留奥氏体，马氏体的含量与合金元素含量及冷却速度有关。由于片状马氏体组织的脆性大，转变过程中产生的微裂纹很容易导致堆焊层裂纹的产生和发展，故堆焊时一般需要预热到 250～350℃。这类堆焊金属具有抗中等冲击性能和较好的耐磨性。

高碳马氏体钢堆焊金属的碳含量为 0.6%～1.0%，有些情况下可达 1.5%，硬度可达 60HRC，组织为片状马氏体和残留奥氏体，碳含量和铬含量较高时残留奥氏体的数量增加，堆焊金属的韧性得到改善。由于片状马氏体的存在及其较高的碳含量，堆焊裂纹倾向很大，必须采用 350～400℃以上的预热措施。这类堆焊金属的抗磨料磨损性能很好，但耐冲击能力较差。由于堆焊金属的硬度较高，机械加工困难，故一般在焊态使用，必须机械加工时，应先退火处理，机械加工后采用淬火处理以恢复堆焊金属的高硬度。

常用的普通马氏体钢堆焊材料的成分、硬度及用途见表 6.3-5～表 6.3-9。

表 6.3-5　低碳马氏体钢堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	牌号	堆焊层金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度 HRC	用途
		C	Si	Mn	Cr	Mo	V		
1	广堆 1#	0.13	0.87	4.0	—	5.1	0.16	47	各种辊子、齿轮、轴、销堆焊
2	广堆 2#～4#	0.20～0.24	0.23～0.68	0.30～5.4	4.0～5.5	0～2.3	0.13～0.21	49～51	各种辊子、齿轮、轴、销堆焊
3	耐磨 4#	≈0.1	SI+Mn 1.2～2.4		5.5～6.5	—	其他≤2	40～45	齿轮轴类等堆焊
4	ZD-16#	0.10～0.20	0.50～2.0	1.0～3.0	Cr+W 5.0～10.0	N1 1.0～3.0	其他≤5	40～45	热轧辊类堆焊

注：1. 堆焊金属化学成分余量为 Fe。
　　2. 序号 1～4 为非标产品，1#、2# 为广州焊条厂研制，3#、4# 为哈尔滨焊接研究所研制。



表 6.3-6　中碳马氏体钢堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	牌号	国标型号（GB）	堆焊层金属化学成分（质量分数）/%							堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	V	其他		
1	D172	EDPCrMo-A3-03	≤0.50	—	—	≤2.50	≤2.50	—	—	≥40	齿轮、挖泥斗、拖拉机刮板、铧犁、矿山机械磨损件堆焊
2	D167	EDPMn6-15	≤0.45	≤1.00	≤6.50	—	—	—	—	≥50	大型推土机、动力铲滚轮、汽车环链、农业、建筑磨损件堆焊
3	D212	EDPCrMo-A4-03	0.3～0.60	—	—	≤5.00	≤4.00	—	—	≥50	齿轮、挖斗、矿石机械磨损件堆焊
4	D217A	EDPCrMo-A3-15	≤0.50	—	—	≤2.50	≤2.50	—	—	≥40	冶金轧辊、矿石破碎机部件、挖掘机斗齿的堆焊
5	D237	EDPCrMoV-A1-15	0.30～0.60	—	—	8.00～10.00	≤3.00	0.50～1.00	≤4.00	≥50	水力机械、矿山机械磨损件的堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-7　高碳马氏体钢堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	牌号	国标型号（GB）	堆焊层金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	V		
1	D202B		0.50～0.70	0.30～0.50	0.60～1.00	4.40～5.00	—	—	54～58	齿轮、挖斗、矿山机械磨损表面堆焊
2	D207	EDPCrMnSi-15	0.50～1.00	≤1.00	≤2.50	≤3.50	其他≤1.00		≥50	推土机零件、螺旋桨堆焊
3	D227	EDPCrMoV-A2-15	0.45～0.65	—	—	4.00～5.00	2.00～3.00	4.00～5.00	≥55	掘进机滚刀、叶片堆焊
4	D246	EDPCrSi－B	≤1.00	1.50～3.00	≤0.80	6.50～8.50	B0.50～0.90		≥60	矿山、工程、农业、制砖、水泥、水力等机械的易磨损件堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-8　普通马氏体钢堆焊药芯焊丝、焊带的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号焊丝/焊剂	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度 HV	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	V		
1*	CO_2 气体保护堆焊药芯焊丝	A-450	0.19	0.66	1.52	1.83	0.60	—	445	履带辊、链轮、惰轮、轴、销、链带、搅叶堆焊
2*		A-600	0.38	0.32	2.76	6.16	3.25	—	628	挖泥船泵壳，输送螺旋推土刀堆焊
3		YD212-1	0.30～0.60	—	—	≤5.00	≤4.00	—	≥50HRC	齿轮、挖斗、矿山机械堆焊
4		YD247-1	≤0.70	2.00～3.00	—	7.00～9.00	—	—	55～60 HRC	各种受磨损机件表面堆焊
5*		FLUXOFIL66	1.2	—	1.0	6.0	1.2	—	57～62	碾辊、螺旋运输机、刮板刀堆焊



续表 6.3-8

序号	名称	牌号焊丝/焊剂	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度 HV	用途
			C	Si	Mn	Cr	Mo	V		
6*	自保护堆焊药芯焊丝	GN450	0.45	0.14	1.80	2.65	0.49	—	480	驱动链轮、轴、销、搅叶、链带、辊轮、齿轮堆焊
7*	自保护堆焊药芯焊丝	GN700	0.65	0.89	1.27	5.92	1.61	—	675	推土机刀、搅叶、割刀、泵壳、搅拌筒堆焊
8	自保护堆焊药芯焊丝	YD386-2	0.06~0.14	0.15~0.45	1.20~1.60	2.00~2.60	⩽0.50	—	42~46 HRC	拖拉机、挖土机辊子、惰轮、起重机轮、链轮、传送器、吊车轮、离合器凸轮等的堆焊
9*	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊丝	S400/50	0.12	0.80	2.04	1.99	0.54	0.19	400	推土机铲土机的引导轮、支重轮、惰轮、链轨节堆焊
10*	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊丝	S450/50	0.20	0.60	1.50	2.80	0.80	0.30	450	推土机铲土机的引导轮、支重轮、惰轮、链轨节堆焊
11	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊丝	YD107-4	0.30~0.55	0.10~0.50	1.30~1.95	—	0.35~0.85	—	⩾24HRC	推土机铲土机的引导轮、支重轮、惰轮、链轨节堆焊
12	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊丝	YD137-4	0.25~0.55	⩽0.40	0.95~1.45	2.10~2.70	0.25~0.55	—	36HRC	推土机铲土机的引导轮、支重轮、惰轮、链轨节堆焊
13*	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊丝	S600/80	0.25	0.90	1.55	7.0	4.2	W0.45	580	辊碾机辊子，高炉料钟堆焊
14*	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊丝	HYD047/HJ107	⩽1.7	—	Ni ⩽3.0	4.0~7.0	1.5~3.0	其他 ⩽10.0	⩾55HRC	辊压机挤压辊表面堆焊
15	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊带	HYD616 Nb/HJ151	1.00~2.00	Si+Nb 5.5~7.0	0.30~0.50	10~15	—	其他 ~2%	⩾55HRC	水泥碾辊、磨煤机碾辊，铸造式磨辊等表面堆焊
16*	埋弧堆焊药芯焊丝、焊带 焊带	FLUXOMAX 66/OP70FB	1.2	—	1.0	6.0	1.2	—	57~62 HRC	碾辊、螺旋运输机、挖掘铲等堆焊

注：1. 堆焊金属化学成分余量为 Fe。
2. 带 * 号数据取自 Sumikin Welding industries Ltd《Sumitomo's Welding Materials And Equpments》和 Oerlikon Ltd《Handbook Welding Consumables》，1996。

表 6.3-9　普通马氏体钢实心带极埋弧堆焊堆焊层成分、硬度及用途

序号	名称	焊剂/带极牌号	堆焊金属化学成分（质量分数）/%							堆焊金属硬度（HV）	用途
			层数	C	Ci	Mn	Cr	Mo	V		
1	堆焊带极（50×0.4 mm²）	BH-400/SH-10	1	0.13	0.31	0.56	3.26	0.77	0.11	345	各种辊子堆焊
			2	0.13	0.34	0.55	4.02	0.96	0.12	377	
			3	0.16	0.35	0.56	4.15	0.99	0.12	392	
2	堆焊带极（50×0.4 mm²）	BH-450/SH-10	3	0.16	0.43	0.56	5.45	0.95	0.13	430~480	各种辊子堆焊

注：1. 堆焊金属化学成分余量为 Fe。
2. 本表数据取自 Sumikin Welding industries Ltd《Sumitomo's Welding Materials And Equpments》。

2）高铬马氏体不锈钢　高铬马氏体不锈钢当碳含量较低时，其组织为马氏体+铁素体，亦称半马氏体高铬钢或半铁素体高铬钢，其铬含量一般都高于 12%，因而具有优良的耐腐蚀性和一定的高温抗氧化性，当合金元素 Si、C、B 等含量较高时，耐磨性和耐中温擦伤性能也较好。这类堆焊材料的化学成分和堆焊金属硬度见表 6.3-10 和表 6.3-11。



表 6.3-10 高铬马氏体不锈钢堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
				C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	其他		
1	Cr13 型	G202 G207	E410-16 E410-15	≤0.12	≤0.90	≤1.0	11.0～13.5	≤0.70	≤0.75	Cu ≤0.75	—	—	耐蚀、耐磨表面堆焊
2	Cr13 型	G217	E410-15	≤0.12	≤0.90	≤1.0	11.0～13.5	≤0.70	≤0.75	Cu ≤0.75	—	—	耐蚀、耐磨表面堆焊
3	1Cr13Ni 型	D287		≤0.15	—	—	12.0～16.0	4.0～6.0	—	—	≤2.00	400 HV	水泵、水轮机过流部件堆焊
4	1Cr13 型	D502 D507	EDCr-A1-03 EDCr-A1-15	≤0.15	—	—	10.00～16.00	—	—	—	≤2.50	≥40	≤450℃阀门、轴等堆焊
5	1Cr13 型	D507Mo	EDCr-A2-15	≤0.20	—	—	10.00～16.00	≤6.00	≤2.50	≤2.00	≤2.50	≥37	≤510℃的阀门密封面堆焊，建议与 D577 配成摩擦副使用
6	1Cr13 型	D507 MoNb	EDCr-A1-15	≤0.15	—	—	10.00～16.00	—	≤2.50	Nb≤ 0.50	≤2.5	≥37	≤450℃的中低压阀门密封面堆焊
7	2Cr13 型	D512 D517	EDCr-B-03 EDCr-B-15	≤0.25	—	—	10.00～16.00	—	—	—	≤5.0	≥45	螺旋输送叶片、搅拌机桨，过热蒸汽用阀件
8	2Cr13Mn 型	D516M 516MA	EDCrMn-A-16	≤0.25	≤0.25	6.00～8.00	12.00～14.00	—	—	—	—	38～48	≤450℃的 25 号铸钢及高中压阀门密封面堆焊
9	2Cr13Mn 型	D516F	EDCrMn-A-16	≤0.25	≤0.25	8.00～10.00	12.00～14.00	—	—	—	—	35～45	≤450℃的 25 号铸钢及高中压阀门密封面堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-11 高铬马氏体不锈钢堆焊焊丝、焊带的成分、硬度及用途

序号	堆焊材料名称	牌号	熔敷金属化学成分（质量分数）/%				堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	Ni	Mo		
1*	00Cr13Ni4Mo 焊丝	THERM ANIT13/04	0.03	13	4.5	0.50	～38	耐蚀耐磨堆焊、蒸汽透平耐气蚀堆焊
2*	0Cr14NiMo 药芯带极	—	0.08	14	1.5	1.0	～30	连铸机辊子堆焊，≤450℃阀门堆焊
3*	15Cr14Ni3Mo 药芯带极	—	0.13	14.4	3.3	0.3	36～42	连铸机辊子堆焊，≤450℃阀门堆焊
4*	0Cr17 焊丝、带极	THERM ANIT17	0.07	17.5	—	—	24	工作在≤450℃的蒸汽、燃气中的部件的堆焊
5*	1Cr13Ni4Mo 药芯带极	Fluxomax 21CrNi	0.08	13.5	3.6	Mo1.2 Mn1.2	38～43	活塞杆、液压缸、连铸辊堆焊
6*	4Cr17Mo 焊丝及带极	THERM ANIT1740	0.38	16.5	—	1.1	48	热轧辊、压床冲头、心棒堆焊
7	1Cr13 焊丝	HICr13	0.12	11.50～13.50	Si 0.50	Mn 0.60	≈40	≤450℃的碳钢、合金钢或合金钢的轴及阀门堆焊
8	1Cr13 自保护药芯焊丝	YG207-2	≤0.12	11.0～13.5	≤0.60	Mn≤1.0 Si≤0.90	—	耐蚀、耐磨件的表面堆焊



续表 6.3-11

序号	堆焊材料名称	牌号	熔敷金属化学成分（质量分数）/%				堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	Ni	Mo		
9	15Cr13 自保护药芯焊丝	YD502-2 YD507-2	≤0.15	10.0~16.0	—	—	≥40	≤450℃的碳钢、合金钢或合金钢的轴及阀门堆焊
10	25Cr13 自保护堆焊药芯焊丝	YD517-2	≤0.25	10.0~16.0	—	—	≥45	碳钢或低合金钢的轴、过热蒸汽用阀件，搅拌机桨、螺旋输送机叶片的堆焊
11	0Cr16Ni6MoCO_2 气保护药芯焊丝	YG317-1	≤0.08	15.5~17.5	5.0~6.5	0.3~1.5	Mn≤1.5 Si≤0.90	耐蚀，耐磨件表面堆焊

注：1. 焊丝或带极化学成分余量为 Fe。
2. 带 * 的数据分别取自 Oerlicon Ltd《Flux Cored Wires Fluxofil System》1983 和文献［18］。

3）高速钢及工具钢　高速钢和工具钢均属马氏体钢类型。工具钢根据用途不同，又可分为热工具钢和冷工具钢。而高速钢是热工具钢中的一个类型，其淬火+回火后组织为马氏体和碳化物。该类堆焊金属中含合金元素 W 和 Mo 较多，因而具有较高的热硬性（高温硬度），热硬性可达600℃，高速钢中若加入 Co 能使其热硬性得到进一步提高，使用寿命也可显著延长，但含 Co 的高速钢由于成本较高而较少应用。

热工具钢堆焊金属含碳量比高速钢堆焊金属要低一些，这类堆焊金属除了具有较高的红硬性以外，还具有较高的强度和冲击韧性，特别适合于经受冲击载荷的锻造和轧制零件的堆焊。另外，这类堆焊金属的抗冷热疲劳性能较好，在冷热交变的工作环境下具有抵抗表面龟裂的能力，有的还同时兼有较好的高温抗氧化性和耐磨性。常用的热工具钢堆焊材料有热作模具钢堆焊材料和热轧辊钢堆焊材料两大类。冷工具钢具有较高的室温硬度和抗金属间磨损能力。

高速钢及工具钢堆焊材料的成分、硬度及用途见表 6.3-12~表 6.3-15。

表 6.3-12　高速钢堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	名称或牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	W	Mo	V	其他元素总量		
1	D307	EDD-D-15	0.70~1.00	3.80~4.50	17.00~19.50	—	1.00~1.50	≤1.50	≥55	金属切削刀具、木工刀具、热剪刀刃、冲头、冲裁阴模等的堆焊
2	Mo9 型 GRID UR36 电焊条	—	0.90	4.0	1.7	8.0	1.1~1.2	—	≥62	
3	6-5-4-2 型电焊条	—	0.90	4.0	6.0	5.0	2.0	—	61	
4	D417	EDD-B-15	0.50~0.90	3.0~5.0	1.0~2.5	5.0~9.5	0.8~1.3	Si≤0.80 Mn≤0.60 其他≤1.00	≥55	齿轮破碎机、叶片、高炉料钟，各种冲压模具的堆焊
5	D427	—	~0.8	~11	Mn~13	Ni~2	~2	—	≥40	轧钢、炼钢装入机吊牙、双金属热剪刃堆焊
6	D437	—	~0.8	~15	—	Ni~4	~3	—	40~42	轧钢、炼钢装入机吊牙、双金属热剪刃堆焊

注：1. 堆焊金属化学成分余量为 Fe。
2. 表中硬度值为焊态，焊后经 540~560 回火处理后硬度值可提高 2~4HRC。

表 6.3-13　热作模具钢堆焊材料的成分、硬度及用途

序号	名称或牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	Mo	W	V	Mn	Si	其他		
1	D337	EDRCrW-15	0.25~0.55	2.00~3.50	—	7.0~10.0	—	—	—	≤1.0	≥48	热锻模及热轧辊堆焊制造与修复
2	D392 D397	EDRCrMn Mo-03 EDRCrMnMo-15	≤0.60	≤2.00	≤1.00	—	—	≤2.50	≤1.00	—	≥40	热锻模及热轧辊堆焊制造与修复



续表 6.3-13

序号	名称或牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	Mo	W	V	Mn	Si	其他		
3	D406	EDRCrMoWCo-A	≤0.50	≤6	≤5	≤10	≤2	≤2.0	≤2.0	Co≤12 其他 ≤2.0	≈50	耐高温的刃具，模具堆焊
4	CO_2 气保护堆焊药芯焊丝 YD337-1		0.25～0.55	2.0～3.5	—	7.0～10.0	—	—	—	—	≥48	锻模堆焊制造及修复

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-14 热轧辊钢堆焊材料的成分、硬度及用途

序号	名称或牌号	堆焊金属化学成分（质量分数）/%							堆焊金属硬度 HRC	用途
		C	Cr	W	Mo	Mn	Si	V		
1	13Cr14Ni3Mo 埋弧堆焊药芯带极	0.13	14.4	Ni3.3	0.6	0.7	0.25	—	40～45	大型板坯连铸机导辊堆焊
2	4Cr4W8V 埋弧堆焊焊丝（3Cr2W8＋焊剂过渡部分合金元素）	0.34	3.68	7.17	—	0.32	0.33	0.31	55	轧机卷取机助卷辊、夹送辊堆焊
3	25Cr3MoMnVA 埋弧堆焊焊丝	0.20～0.28	3.10～3.50	—	1.45～1.65	1.10～1.40	0.15～0.35	0.48～0.60	320～350 HBS(560℃回火后 430～450)	热轧开坯辊堆焊
4	25Cr5VMoSi 药芯焊丝	～0.25	～5	—	～1	—	～1	～0.5	42～46 (550℃回火后 47～49)	型材轧辊堆焊
5	HYD057 埋弧无缝药芯焊丝	0.20～0.50	4.0～6.0	—	0.5～1.5	其他 ≤6.0	—	≤1.0		热轧辊、开坯辊、支撑辊的堆焊
6	CrWNiMnSi 埋弧堆焊药芯焊丝	0.10～0.40	Cr＋W 8～15		Ni 1.00～5.00	1.00～3.00	0.50～2.00	其他 ≤5.00	≥48 (550℃回火后≥50)	热轧辊，轧机卷取机助卷辊夹送辊，热锻模堆焊
7	YD207A-4 埋弧堆焊药芯焊丝	0.40～0.70	4.80～6.20	—	0.80～1.40	2.10～2.90	0.40～0.95	—	≥40	钢轧辊、支撑辊、校直辊，挖土机辊的堆焊
8	YD327A-4 埋弧堆焊药芯焊丝	0.35～0.55	4.80～6.20	0.90～2.00	0.80～1.40	1.20～1.90	0.40～0.90	0.90～1.50	≥50	钢轧辊、热轧工作辊、支撑辊、夹送辊、连铸机辊、校直辊的堆焊
9	D650 焊条电弧堆焊焊条	≤1.50	≤7.0	≤6.0	≤5.5	≤2.5	≤1.0	≤6.0	≈57	轧辊、风机叶轮、油田钻机扶正器等堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-15 冷工具钢堆焊材料的成分、硬度及用途

序号	名称或牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V	其他元素总量		
1	D322 D327	EDRCrMoWV-A1-03 EDRCrMoWV-A1-15	≤0.50	—	—	≤5.00	7.00～10.00	≤2.50	≤1.00	—	≥55	各种冲模及切削刃具堆焊
2	D327A	EDRCrMoWV-A2-15	0.30～0.50	—	—	5.00～6.50	2.00～3.50	2.00～3.00	1.00～3.00	—	≥50	各种冲模及切削刃具堆焊



续表 6.3-15

序号	名称或牌号	国标型号(GB)	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度HRC	用途
			C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V	其他元素总量		
3	D027		~0.45	~2.80	—	~5.50	—	~0.50	~0.50	—	≥55	冲裁及修边模堆焊制造及修复
4	D036		0.50~0.70	0.60~0.80	0.60~0.90	5.00~6.00	—	1.50~2.00	~0.50	—	≥55	冲模堆焊制造及修复
5	D317	EDRCrMoWV-A3-15	0.70~1.00	—	—	3.00~4.00	4.50~6.00	3.00~5.00	1.50~3.00	≤1.50	≥50	冲模及一般切削刀具堆焊
6	D317A		0.30~0.80	0.30~0.60	0.50~1.00	3.00~4.00	6.00~8.00	2.00~3.50	1.50~2.50	—	58~62	齿辊、破碎机、风机叶片、高炉料钟堆焊
7	D386		≤0.60	—	—	≤3.00	≤5.00	—	—	≤3.00	≥50	冲模、模具、轧辊堆焊
8	D600		≤0.70	≤1.5	≤1.0	≤9.00	—	≤1.5	—	—	≈55	冲裁修边模堆焊
9	YD397-1 CO_2气保护堆焊药芯焊丝		≤0.60	—	1.50~2.50	5.00~7.00	—	1.50~2.50	—	—	55~60	冷轧辊、冷锻模的堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

（3）奥氏体钢堆焊金属

基体组织为奥氏体或以奥氏体为主的所谓奥氏体钢堆焊金属包括铬镍奥氏体钢、高锰钢和铬锰奥氏体钢三大类。

铬镍奥氏体钢铬含量（质量分数）一般在18%以上，镍含量在8%以上。这类堆焊金属具有优良的耐腐蚀性和抗高温氧化性，当合金中含有较高的Si、C、B等合金元素时，还兼有优良的耐磨性，耐冷热疲劳性能，耐气蚀性能，以及抗中、高温擦伤能力。铬含量很高（如Cr29Ni9型）或含锰（5%~8%Mn）的铬镍奥氏体钢堆焊金属，由于铁素体含量高，因而还具有高韧性、较高的冷作硬化性、抗气蚀性及耐磨性。铬镍奥氏体钢堆焊材料的成分及性能见表6.3-16~表6.3-18。

高锰钢的锰含量（质量分数）一般在10%~14%范围内，碳含量1.4%，为改善焊接性，一般还含有少量的Cr、Ni、Mo等合金元素。这类堆焊金属具有高的韧性和冷作硬化性能，因此是强烈冲击条件下抗磨料磨损的理想材料。另外，为了防止碳化锰沉淀硬化引起的脆性，应尽量把高锰钢的碳含量降到0.7%左右。

铬锰奥氏体钢堆焊金属根据铬含量的高低又可分为低铬和高铬两类。低铬型铬锰奥氏体钢铬含量低于4%，锰含量为12%~15%，还含有少量的Ni和Mo合金元素。高铬型铬锰奥氏体钢堆焊金属铬含量一般在12%~17%范围内，锰含量约为15%。铬锰奥氏体钢堆焊金属在组织、焊后硬度及冷作硬化后的硬度等方面与高锰钢十分接近，区别在于前者的焊接性优于后者，因此，铬锰奥氏体钢堆焊材料经常用于高锰钢零件的修复堆焊。

高锰奥氏体钢堆焊材料和铬锰奥氏体钢堆焊材料的成分及堆焊金属硬度见表6.3-19。

表 6.3-16　铬镍奥氏体钢堆焊焊条的成分、硬度与用途

序号	名称	牌号	国标型号(GB)	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								硬度 HBS		用途
				C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	焊后	冷作硬化	
1	超低碳19-10型	A002 002A	E308L-16 E308L-17	≤0.04	≤0.90	0.5~2.5	18.0~21.0	9.0~11.0	≤0.75	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
2	超低碳23-13Mo2型	A042	E309MoL-16	≤0.04	≤0.90	0.5~2.5	22.0~25.0	12.0~14.0	2.0~3.0	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层或过渡层堆焊，如尿素合成塔衬里等
		A042Si	—	≤0.04	0.7~1.1	~1.3	~22.5	~13.5	~2.7	—	—	—	—	
3	超低碳23-13型	A062	E309L-16	≤0.04	≤0.90	0.5~2.5	22.0~25.0	12.0~14.0	≤0.75	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层或过渡层堆焊，如尿素合成塔衬里等
4	碳19-10型	A102 A102A A102T A107	E308-16 E308-17 E308-16 E308-15	≤0.08	≤0.90	0.5~2.5	18.0~21.0	9.0~11.0	≤0.75	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层堆焊



续表 6.3-16

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								硬度 HBS		用途
				C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	焊后	冷作硬化	
5	低碳 19-10 Mn4Mo 型	A172	E307-16	0.04～0.14	≤0.90	3.30～4.75	18.0～21.5	9.0～10.7	0.5～1.5	≤0.75	—	—	—	耐冲击腐蚀层或过渡层堆焊
6	低碳 18-12Mo2 型	A202 A207	E316-16 E316-15	≤0.08	≤0.90	0.5～2.5	17.0～20.0	11.0～14.0	2.0～3.0	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
7	低碳 23-13 型	A30 A302 A307	E309-16 E309-16 E309-15	≤0.15	≤0.90	0.5～2.5	22.0～25.0	12.0～14.0	≤0.75	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层的过渡层堆焊
8	低碳 23-13Mo 型	A312	E309Mo-16	≤0.12	≤0.90	0.5～2.5	22.0～25.0	12.0～14.0	2.0～3.0	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
9	低碳 26-21 型	A402 A407	E310-16 E310-15	0.08～0.20	≤0.75	1.0～2.5	25.0～28.0	20.0～22.5	≤0.75	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
10	低碳 26-21Mo2 型	A412	E3Mo-16	≤0.12	≤0.75	1.0～2.5	25.0～28.0	20.0～22.0	2.0～3.0	≤0.75	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
11	29-9Mo1 型	—	—	≤0.12	—	—	28	9.0	1.0	—	—	250	450	耐蚀堆焊、热冲压、挤压模具堆焊
12	18-8Mn6 型	GR1N OX25	—	0.10	0.5	6.5	18	8.0	—	—	—	200	—	过渡层堆焊、水轮机叶片焊接
13	20-10Mn6 型	A146	—	≤0.12	—	4.0～7.0	19.0～22.0	8.0～11.0	—	—	—	—	—	过渡层堆焊、水轮机叶片焊接
14	铬镍奥氏体阀门堆焊焊条	D547	EDCrNi-A-15	≤0.18	4.80～6.40	0.60～2.00	15.00～8.00	7.00～9.00	—	—	—	270～320	—	570℃以下蒸汽阀门堆焊
15	铬镍奥氏体阀门堆焊焊条	D547 Mo	EDCrNi-B-15	≤0.18	3.80～6.50	0.60～5.00	14.00～21.00	6.50～12.00	3.50～7.00	其他≤2.50	0.50～1.20	≥37HRC	—	600℃以下蒸汽阀门堆焊
16	铬镍奥氏体阀门堆焊焊条	D557	EDCrNi-C-15	≤0.20	5.0～7.00	2.00～3.00	18.00～0.00	7.00～10.0	—	—	—	≥37HRC	—	600℃以下蒸汽阀门堆焊
17	铬镍奥氏体阀门高效堆焊焊条	D582	—	≤0.10	≤1.00	≤2.50	≥18.0	≥8.00	—	—	—	≈170	—	阀门密封面堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-17　铬镍奥氏体钢堆焊焊丝、带极的成分、硬度及用途

序号	焊丝、带极名称	牌号	丝极、带极化学成分（质量分数）/%						硬度 HV		用途
			C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	焊后	冷作后	
1	超低碳 20-10 型焊丝、带极	00Cr20Ni10*	≤0.025	20	10	—	—	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
		D00Cr20Ni10	≤0.025	19.5～20.5	9.5～10.5	—	1.0～2.5	≤0.6	—	—	堆焊核电压力容器内衬耐蚀层（第 2 层）
2	超低碳 20-10Nb 型焊丝、带极	D00Cr20Ni10NbP	≤0.02	18.5～20.5	9～11	Nb8×C～1.0	1.0～2.5	≤0.6	—	—	堆焊核电压力容器内衬耐蚀层（第 2 层）



续表 6.3-17

序号	焊丝、带极名称	牌号	丝极、带极化学成分（质量分数）/%						硬度 HV		用途
			C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	焊后	冷作后	
3	超低碳 19-10 型自保护药芯焊丝	YA002-2（相当 AWSE308LT-3）	≤0.04	18.0～21.0	9.0～11.0	—	1.0～2.5	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
4	超低碳 19-12Mo 型焊丝、带极	00Cr19Ni12Mo*	≤0.025	19	12	2.5	—	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
		D00Cr18Ni 12Mo2	≤0.02	17～19.5	11～14	2～3	1.0～2.5	≤0.5	—	—	化肥设备用压力容器耐腐蚀层（第2层）堆焊
5	超低碳 21-10 型焊丝、带极	00Cr21Ni10*	≤0.02	21	10	—	—	—	—	—	耐腐蚀层堆焊
6	超低碳 25-11 型焊丝、带极	00Cr25Ni12*	≤0.02	25	11	—	—	—	—	—	耐腐蚀层的过渡层堆焊
7	超低碳 25-12 型焊丝、带极	00Cr25Ni12*	≤0.02	25	12	—	—	—	—	—	耐腐蚀层的过渡层堆焊
8	超低碳 24-13 型焊丝、带极	D00Cr24Ni13	≤0.02	23～25	12～14	—	1.0～2.5	≤0.6	—	—	核电压力容器、加氢反应器，尿素塔等容器的内衬过渡层（第1层）堆焊
9	超低碳 24-13Nb 型焊丝、带极	D00Cr24Ni13Nb	≤0.02	23～25	12～14	Nb8×C～1.0	1.0～2.5	≤0.6	—	—	堆焊核电压力容器的过渡层及热壁加氢反应器内壁单层堆焊
10	超低碳 26-12 型焊丝、带极	00Cr26Ni12*	≤0.02	26	12	—	—	—	—	—	耐腐蚀层的过渡层堆焊
11	超低碳 25-13 型焊丝、带极	00Cr25Ni13*	≤0.02	25	13	—	—	—	—	—	耐腐蚀层的过渡层堆焊
12	超低碳 25-13Mo 型焊丝、带极	00Cr25Ni13Mo*	≤0.02	25	13	2	—	—	—	—	耐腐蚀层的过渡层堆焊
13	超低碳 25-22Mo 型焊丝、带极	00Cr25Ni22Mo*	≤0.02	25	22	2	—	—	—	—	耐腐蚀堆焊，尿素装置堆焊
14	超低碳 25-22Mn4Mo2N 型焊丝、带极	D00Cr25 Ni22 Mn4Mo2N	≤0.02	24～26	21～23	2～2.5	4～6	≤0.2N 0.1～0.15	—	—	尿素塔内衬里耐腐蚀层堆焊
15	29-9 型焊丝	0Cr29Ni9*	≤0.15	29	9	—	—	—	250	450	耐腐蚀堆焊，热冲压模具堆焊
16	19-9Mn6 型焊丝	Cr19Ni9Mn6*	≤0.1	19	9	—	6	—	200	—	缓冲层堆焊，水轮机叶片堆焊，异种钢焊接

注：1. 丝极、带极化学成分余量为 Fe。

2. 带 * 号数据取自 Thyssen《Handbook for High Alloyed Welding Consumables》，1987。

表 6.3-18　等离子堆焊用铬镍奥氏体型铁基合金粉末的成分、硬度及用途

序号	牌号	合金粉末化学成分（质量分数）/%										堆焊金属硬度 HRC	用途
		C	Si	Mn	Cr	Ni	B	Mo	W	V	Nb		
1	F322	≤0.15	4.0～5.0	—	21.0～25.0	12.0～15.0	1.5～2.0	2.0～3.0	2.0～3.0	—	—	36～45	中温中压阀门的阀座或其他耐磨耐蚀件的堆焊
2	F327A	0.1～0.18	3.5～4.0	1.0～2.0	18～21	10～13	1.4～2.0	4.0～4.5	1.0～2.0	0.5～1.0	0.2～0.7	36～42	≤600℃高压阀门密封面堆焊
3	F327B	0.1～0.2	4～4.5	1.0～2.0	18～21	10～13	1.7～2.5	4.0～4.5	1.0～2.0	0.5～1.0	0.2～0.7	40～45	≤600℃高压阀门密封面堆焊



续表 6.3-18

序号	牌号	合金粉末化学成分（质量分数）/%										堆焊金属硬度 HRC	用途
		C	Si	Mn	Cr	Ni	B	Mo	W	V	Nb		
4	F328	≤0.1	2～3	—	19～21	12～14	1～2	—	—	—	—	25～35	中温中压阀门的阀座或其他耐磨耐蚀件的堆焊
5	F329	≤0.1	1.5～2.5	—	17～19	8～10	1.5～2.5	0.5～1.5	—	—	—	30～40	中温中压阀门的阀座或其他耐磨耐蚀件的堆焊

注：合金粉末化学成分余量为 Fe。

表 6.3-19　高锰奥氏体钢和铬锰奥氏体钢堆焊材料的成分、硬度、及用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%							堆焊金属硬度 HRC		用途
				C	Si	Mn	Ni	Mo	Cr	其他	堆焊后	加工硬化后	
1	高锰钢堆焊焊条	D256	EDMn-A-16	≤1.10	≤1.30	11.00～16.00	—	—	—		≥	—	破碎机，高锰钢轨、戽斗、推土机等的抗冲击耐磨件堆焊
2	高锰钢堆焊焊条	D266	EDMn-B-16	≤1.10	0.30～1.30	11.00～18.00	—	≤2.50	—	≤1.00	≥	—	破碎机，高锰钢轨、戽斗、推土机等的抗冲击耐磨件堆焊
3	高锰钢堆焊焊条	GRIDUR42		0.8	—	15	—	—	3.0	—	210	450	斗齿、粉碎机的锥体和滑瓦、道岔、筑路及矿山机械耐磨件堆焊
4	自保护药芯焊丝	GRIDURF-41		1.0	—	15	3.0	—	3.0	—	200	450	斗齿、粉碎机的锥体和滑瓦、道岔、筑路及矿山机械耐磨件堆焊
5	铬锰奥氏体钢堆焊焊条	D276 D277	EDCrMn-B-16 EDCrMn-B-15	≤0.80	≤0.80	11.00～16.00	—	—	13.00～17.00	≤4.00	≥20 HRC	—	水轮机叶片导水叶、道岔、螺旋输送机件、推土机刀片、抓斗、破碎刃堆焊
6	铬锰奥氏体钢堆焊焊条	D567	EDCrMn-C-15	0.50～0.80	≤1.30	24.00～27.00	—	—	9.50～12.50	—	≥210	—	≤350℃的中温中压球墨铸铁阀门密封面堆焊
7	铬锰奥氏体钢堆焊焊条	D577	EDCrMn-C-15	≤1.10	≤2.00	12.00～18.00	≤6.00	≤4.00	12.00～18.00	≤3.00	≥28 HRC	—	≤510℃阀门密封面堆焊。建议与 D507Mo 配成摩擦副使用
8	自保护药芯焊丝	GRIDURF-48		0.5	—	15	—	0.8	15	—	250	450	水轮机叶片导水叶、道岔、螺旋输送机件、推土机刀片、抓斗、破碎刃堆焊
9	自保护药芯焊丝	YD256Ni-2		0.5～0.8	0.35～0.65	15.0～17.0	1.5～1.9	—	2.7～3.3	—	5～15 HRC	44 HRC	破碎机辊、挖土机零件、破碎机锤或颚板的堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

(4) 合金铸铁堆焊金属

合金铸铁堆焊金属的碳含量一般大于2%，同时加入一种或几种合金元素进一步提高合金铸铁堆焊层的抗磨料磨损性能，合金铸铁堆焊材料中加入的合金元素有Cr、W、Mo、V、Ti、Ni、B等。成分不同的合金铸铁堆焊层，在耐热性、耐磨性、耐腐蚀性、抗氧化性和抗裂性等方面差异较大。通过调节合金元素的种类和含量，可以控制堆焊金属的基体组织、碳化物和硼化物等硬质相的种类、数量及其分布，从而获得不同的使用性能，以适应不同工作条件对堆焊金属性能的要求。根据堆焊金属的化学成分和金相组织可将合金铸铁类堆焊金属分为马氏体合金铸铁、奥氏体合金铸铁和高铬合金铸铁三大类。

1) 马氏体合金铸铁堆焊金属　马氏体合金铸铁的合金系统包括C-Cr-Mo、C-Cr-W、C-Cr-Ni、C-W等几种，碳含量(质量分数)一般在2%~5%，铬含量低于12%，还加入Nb、B等合金元素，但合金元素总量不超过25%。Cr、Ni、W等元素对堆焊层的组织影响很大，加入量需严格控制。堆焊金属的组织具有亚共晶组织特征，由马氏体、残留奥氏体和含合金碳化物的莱氏体组成，马氏体和残留奥氏体呈块状分布，合金碳化物的硬度高达1 200~1 400HV，马氏体硬度为400~700HV，堆焊层的宏观硬度可达50~60HRC，因此，堆焊层具有很高的抗磨料磨损性能，而且兼有良好的耐热性、耐腐蚀性和抗氧化性。马氏体合金铸铁堆焊材料及堆焊金属的成分和硬度列于表6.3-20。

2) 奥氏体合金铸铁堆焊金属　奥氏体合金铸铁的组织为奥氏体+莱氏体，碳含量在2.5%~4.5%，铬含量12%~28%，还加入Mn、Ni等合金元素，堆焊金属的宏观硬度达45~55HRC。由于堆焊金属中含有较多高硬度的Cr_7C_3，故耐低应力磨料磨损性能很好，但耐高应力磨料磨损性能不如马氏体合金铸铁。另外，堆焊层的耐腐蚀性和抗氧化性较好，且有一定的韧性，能承受中等冲击，对开裂和剥离的敏感性小于马氏体合金铸铁和高铬合金铸铁。奥氏体合金铸铁堆焊材料成分、堆焊金属硬度见表6.3-21。

3) 高铬合金铸铁堆焊金属　高铬合金铸铁堆焊金属的铬含量为15%~35%，碳含量1.5%~6.0%，同时还加入W、Mo、Ni、Si、B等合金元素以进一步提高合金的耐磨性、耐热性、耐腐蚀性及抗氧化性。另外，加入B元素虽可显著提高堆焊层的耐磨料磨损性能，但抗裂性和机加工性能下降，而加入Ni和降低碳含量可以降低堆焊金属的裂纹敏感性。高铬合金铸铁中含有大量硬度高达1 750HV的初生针状Cr_7C_3，大大提高了堆焊层的抗低应力磨料磨损能力，但抗高应力磨料磨损能力取决于基体组织对Cr_7C_3的支撑作用。根据堆焊金属的基体组织及合金元素种类和数量的不同，高铬合金铸铁可细分为三种类型：奥氏体型、马氏体型和多元合金强化型。

奥氏体型高铬合金铸铁的碳含量较高，奥氏体稳定性高，不能通过热处理强化，堆焊金属脆性大，因焊缝收缩或交变温度作用产生的热应力极易引起堆焊层开裂。加入Mn、Ni合金元素可降低开裂倾向。该类堆焊金属具有很好的抗低应力磨料磨损性能，能承受中度冲击，抗氧化性较好，可以磨削加工。

马氏体型高铬合金铸铁的抗高应力磨料磨损性能优于奥氏体型高铬合金铸铁，具有很好的热硬度和抗氧化性，但只能耐受轻度冲击，对开裂的敏感性极大，故堆焊时需要预热和后热。退火型马氏体高铬合金铸铁的应用最为普遍，其碳含量为2.5%，铬含量为25%，焊后基体组织为奥氏体，硬度45~55HRC，焊态韧性很好，经800~850℃退火处理后可加工，加工后经950~1090℃空气中淬火处理，基体组织转变为马氏体，硬度可达到60HRC，这类合金具有很高的抗低应力磨料磨损能力和中等的抗高应力磨料磨损能力。

用Mo、W或V等强化的高铬合金铸铁的硬度很高，具有极好的抗磨料磨损能力，而且热硬度较高，因而具有良好的耐高温磨损性能，但只能承受轻度冲击，开裂倾向也较大，焊前需预热，焊后需缓冷。一般的高铬合金铸铁在430℃时硬度会明显降低，而这类合金铸铁在430~650℃仍具有较高的硬度。

高铬合金铸铁堆焊材料的化学成分及堆焊金属硬度列于表6.3-22和表6.3-23。

表6.3-20　马氏体合金铸铁堆焊焊条的成分硬度与用途

序号	牌号	国标型号(GB)	堆焊金属化学成分（质量分数）/%						堆焊金属硬度HRC	用途
			C	Cr	Mo	W	B	其他		
1	D608	EDZ-A1-08	2.50~4.50	3.00~5.00	3.00~5.00	—	—	—	≥55	矿山设备，农业机械等承受砂粒磨损与轻微冲击的零件堆焊
2	D678	EDZ-B1-08	1.50~2.20	—	—	8.00~10.0	0.015	≤1.00	≥50	矿山和破碎机零件等受磨粒磨损的部件堆焊
3	D698	EDZ-B2-08	≤3.00	4.00~6.00	—	8.50~14.00	—	—	≥60	矿山机械、泥浆泵的堆焊

注：堆焊金属化学成分余量为Fe。

表6.3-21　奥氏体合金铸铁堆焊材料的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	堆焊金属化学成分（质量分数）/%							堆焊金属硬度HRC	用途
			C	Cr	St	Mn	Ni	Mo	V		
1	奥氏体合金铸铁堆焊药芯焊丝	GRIDURF-43	3.0	16	—	—	—	1.5	0.3	45~55	粉碎机辊、挖掘机齿、挖泥机耐磨件、螺旋输送器等堆焊



续表 6.3-21

序号	名称	牌号	堆焊金属化学成分（质量分数）/%							堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	St	Mn	Ni	Mo	V		
2	奥氏体合金铸铁堆焊焊条或药芯焊丝	—	3.2	16	—	—	6.0	8.0	—	—	粉碎机辊、挖掘机齿、挖泥机耐磨件、螺旋输送器等堆焊
3	奥氏体合金铸铁堆焊焊条或药芯焊丝	—	3.0	12.0	1.5	2.5	—	1.6	—	—	
4	奥氏体合金铸铁堆焊焊条或药芯焊丝	—	4.0	16.0	—	—	2.0	8.0	—	—	

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-22 高铬合金铸铁堆焊焊条的成分、硬度及用途

序号	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	Mn	Si	Mo	V	W	其他		
1	D618		≤3.00	15.00～20.00	—	—	1.00～2.00	≤1.00	10.00～20.00	—	≥58	承受轻微冲击载荷的磨料磨损的零件。如磨煤机锤头等的堆焊
2	D628		3.00～5.00	20.00～35.00	—	—	4.00～6.00	≤1.00	—	—	≥60	轻度冲击载荷的磨料磨损零件，如磨煤机、扇式碎煤机冲击板等零件的堆焊
3	D632A		2.50～5.00	25.00～40.00	—	—	—	—	—	—	≥56	抗磨粒磨损或常、高温耐磨耐蚀的工作表面。如喷粉机、掘沟机、辗路机堆焊
4	D638		3.00～6.50	25.00～40.00	—	—	—	—	—	—	≥60	抗磨粒磨损表面，如料斗、铲刀、泥浆泵、粉碎机、锤头的堆焊
5	D638Nb		3.0～6.5	20.00～32.00	Nb 4.00～8.50	—	—	—	—	—	≥60	受磨粒磨损严重部件及高温磨损部件的堆焊
6	D642 D646	EDZCr-B-03 EDZCr-B-16	1.50～3.50	22.00～32.00	≤1.00	—	—	—	—	≤7.00	≥45	水轮机叶片、高压泵等耐磨零件、高炉料钟等的堆焊
7	D656	EDZ-A2-16	3.00～4.00	26.00～34.00	≤1.50	≤2.50	2.00～3.00	—	—	≤3.00	≥60	受中等冲击及磨粒磨损的耐磨耐蚀件，如混凝土搅拌机，高速混砂机，螺旋送料机及≤500℃的高炉料钟、矿石破碎机、煤孔挖掘器的堆焊
8	D658		3.00～6.50	20.00～35.00	Nb 4.00～8.50	—	4.00～9.50	0.50～2.50	2.50～7.50	—	≥60	磨损严重部件及高温磨损部件的堆焊
9	D667	EDZCr-C-15	2.50～5.00	25.00～32.00	≤8.00	1.00～4.80	Ni 3.00～5.00	—	—	≤2.00	≥48	强烈磨损、耐蚀、耐气蚀的零件。如石油工业离心裂化泵轴套、矿山破碎机、汽门盖等零件的堆焊



续表 6.3-22

序号	牌号	国标型号(GB)	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
			C	Cr	Mn	Si	Mo	V	W	其他		
10	D687 D680	EDZCr-D-15	3.00～4.00	22.00～32.00	1.50～3.50	≤3.00	—	—	B0.50～2.50	≤6.00	≥58	强磨料磨损条件下的零件，如牙轮钻小轴、煤孔挖掘器，碎矿机辊、泵框筒、提升戽斗、混合器叶片等零件堆焊
11	D700		≤4.0	≤35	≤1.5	≤2.0	—	—	—	—	≈60	耐磨、耐蚀抗气蚀件堆焊，如高炉料钟、制砖机螺旋绞刀、泥叶、水轮机叶片、破碎机辊、泥浆泵等
12	D800		≤4.0	≤35	≤1.5	≤2.0	—	—	—	—	≈64	耐磨、耐蚀抗气蚀件堆焊，如高炉料钟、制砖机螺旋绞刀、泥叶、水轮机叶片、破碎机辊、泥浆泵等

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

表 6.3-23　高铬合金铸铁实心及药芯焊丝的成分、硬度及用途

序号	名称和牌号	焊丝或堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
		C	Cr	Mn	Si	B	Ni	Co	Fe		
1	HS101 焊丝	2.5～3.3	25.0～31.0	0.50～1.5	2.8～4.2	—	3.0～5.0	—	余	48～54	耐磨损、抗氧化、耐气蚀的零件，如铲斗齿、泵套、汽门、排气叶片等堆焊
2	HS103 焊丝	3.0～4.0	25.0～32.0	≤3.0	≤3.0	0.5～1.0	—	4.0～6.0	余	58～64	强烈磨损，如牙轮钻轴、煤孔挖掘器、提升戽斗、破碎机辊、混合叶片、泵框筒等零件的堆焊
3	YD616-2 自保护药芯焊丝	3.0～3.50	13.50～15.50	0.90～1.20	0.70～1.0	—	Mo 0.30～0.60	—	余	46～53	受中等磨料磨损，中等至严重冲击载荷的部件，如耙路机的齿、破碎机锤头，挖土机齿的堆焊
4	YD646Mo-2 自保护药芯焊丝	2.90～3.40	23.0～26.0	0.60～1.0	0.50～1.90	—	Mo 2.50～3.10	—	余	54～60	受轻微到中等冲击，严重磨料磨损部件，如筑路机和采石设备零件，搅拌机叶片等堆焊
5	YD656-4 埋弧堆焊药芯焊丝	6.0～7.0	34.0～39.0	0.10～0.70	0.10～0.70	—	—	—	余	≈57	受严重磨料磨损及轻微冲击载荷的部件，如磨煤机辊子的堆焊
6	YD667Mn-4 埋弧堆焊药芯焊丝	4.80～5.50	25.0～30.0	2.0～3.0	1.0～1.90	其他 ≤2.0	—	—	余	≥54	磨煤机辊子，催化剂输送管道，受砂土磨损的推进器提升机的堆焊
7	YD687-1 埋弧堆焊药芯焊丝	3.50～4.50	20.0～30.0	1.0～3.0	1.0～2.0	其他 ≤3.0	—	—	余	≥55	受严重磨料磨损和轻微冲击载荷的部件，如中速磨煤机磨辊等的堆焊

1.2　铁基堆焊合金的堆焊工艺

(1) 珠光体钢堆焊金属的堆焊工艺

珠光体钢堆焊金属可采用的堆焊工艺方法有焊条电弧堆焊和熔化极自动堆焊。属熔化极自动堆焊的工艺方法有药芯焊丝 MAG 堆焊、药芯焊丝自保护堆焊、药芯焊丝埋弧堆焊、带极埋弧堆焊，有时也采用电渣堆焊。由于这类堆焊材料的合金元素和碳含量都较低，因此稀释率不是突出问题，所以不必刻意选择低稀释率的工艺方法，如稀释率和生产率均较低的氧乙炔火焰堆焊法、低稀释率和高成本的 TIG 堆焊法在



生产中很少采用。但冷却速度对堆焊金属的性能影响较大，故要严格控制堆焊工艺参数，为保持堆焊层的硬度，多层堆焊时的层间温度也不宜过高。

1）焊条电弧堆焊工艺　为防止气孔的产生，堆焊前应对工件表面进行清理油污、除锈处理，低氢型焊条焊前在300～350℃烘干 1 h，钛钙型焊条可以不烘干或在 100℃左右烘干 1 h。为防止裂纹，当母材为中碳钢或低合金高强钢时，焊前应预热到 150～250℃，低碳钢母材焊前不需要预热。低氢型焊条采用直流反接，即焊条为正极，而钛钙型焊条及金红石型焊条一般用交流或直流正接，即焊条为负极。焊接规范（电流值）列于表 6.3-24。

表 6.3-24　焊条电弧焊常用的电流值

焊条直径/mm		2.5	3.2	4.0	5.0	6.0
焊接电流/A	平焊	60～80	90～130	130～180	180～240	240～300
	横焊和立焊	60～80	80～120	110～150	130～190	—

2）药芯焊丝 MAG 堆焊工艺　用于 MAG 堆焊的药芯焊丝见表 6.3-3 中的 1～6 号，焊丝直径一般为 1.2～3.2 mm，保护气体为 CO_2，气体流量大于 20 L/min。堆焊前应对焊丝进行烘干处理，烘干温度为 200～300℃，时间为 1～2 h。堆焊采用直流反接。直径 1.2 mm 焊丝，平焊时的焊接电流为120～300 A，立焊时的电流为 120～260 A；直径 1.6 mm 焊丝，平焊时的焊接电流为 200～450 A，立焊时为 180～270 A；直径 3.2 mm 焊丝，电流为 300～500 A。

3）自保护药芯焊丝堆焊工艺　常用的自保护药芯焊丝见表 6.3-3 中的 7～10 号，焊丝直径为 3.2 mm。焊前应对焊丝进行烘干处理，烘干温度为 200～300℃，时间为 1～2 h。焊接规范：焊丝干伸长 30～50 mm，焊接电流为 300～500 A，电弧电压为 26～30 V。自保护药芯焊丝堆焊时不需任何外加的保护气体，属明弧堆焊。

4）药芯焊丝（焊带）埋弧堆焊工艺　用于埋弧堆焊的药芯焊丝（或焊带）见表 6.3-3 中的 11～16 号。堆焊前对药芯焊丝、焊带及配合使用的焊剂均应进行烘干处理，烘干温度为 150～200℃，时间为 1 h。直径为 3.2 mm 的焊丝堆焊电流为 300～450 A，截面尺寸为 25 mm×1 mm 的药芯焊带的堆焊电流为 450～500 A，最大堆焊速度可达 500 mm/min。

5）实芯带极埋弧堆焊工艺　实芯带极材质为低碳钢，截面尺寸为 50 mm×0.4 mm，堆焊金属中所需要的合金元素靠焊剂过渡。堆焊规范参数为：堆焊电流 700～900 A，电弧电压 22～27 V，送带速度 18～22 cm/min。

（2）马氏体钢堆焊金属的堆焊工艺

1）普通马氏体钢堆焊金属　这类堆焊金属的堆焊工艺方法有手工电弧堆焊和熔化极自动堆焊。熔化极自动堆焊的工艺方法包括药芯焊丝 MAG 堆焊、自保护药芯焊丝堆焊、药芯焊丝埋弧堆焊以及药芯和实芯带极埋弧堆焊。

焊条堆焊时，为防止气孔，必须对母材进行脱脂和去锈处理，低氢型焊条在 300～350℃烘干 1 h，钛钙型焊条在100℃下烘干 1 h。为防止裂纹、堆焊前应当根据母材和堆焊合金的具体情况选择合适的预热措施。若母材为低碳钢，堆焊低碳和中碳马氏体焊条可以不预热，堆焊高碳马氏体焊条时必须预热 200～300℃以上；若母材为中碳钢、高碳钢及低合金钢，一般均应进行预热，预热温度视焊条和母材的具体情况而定，一般在 150～350℃范围内，如果焊条属高碳马氏体型，则还应在 250～350℃进行后热处理。低氢型焊条采用直流反接，钛钙型焊条用交流或直流正接，电流值可参考表 6.3-24。

MAG 堆焊用药芯焊丝见表 6.3-8，焊丝直径有 1.6、2.0、3.2 三种，堆焊前对焊丝进行 200～300℃烘干处理，烘干时间为 1～2 h。堆焊时用 CO_2 作保护气体，采用直流反接，焊接规范可参考表 6.3-25。焊后冷却速度不能过快，必要时还应进行 350℃的后热处理。

常用的普通马氏体钢自保护药芯焊丝列于表 6.3-8，堆焊工艺参数可参考表 6.3-26。

普通马氏体钢埋弧堆焊用的药芯焊丝、药芯焊带及配用的焊剂列于表 6.3-8，实芯焊带成分见表 6.3-4 中的注 1，并应配专用焊剂以过渡合金元素。堆焊前应在 150～200℃下对药芯焊丝、焊带、焊剂烘干 1 h，焊前母材需预热到 200～300℃以上。药芯焊丝和药芯焊带的埋弧堆焊工艺参数列于表 6.3-27，普通马氏体钢实芯带极埋弧堆焊可以参考珠光体钢实芯带极埋弧堆焊的工艺参数。

表 6.3-25　药芯焊丝 MAG 堆焊工艺参数值

焊丝直径/mm	焊丝牌号	焊接电流/A	电弧电压/V	CO_2 流量/$L\cdot min^{-1}$	预热温度/℃
1.6	YD212-1	250～320	27～32	15～20	>250
	YD247-1	200～300	25～30	15～20	>300
2.0	YD212-1	300～350	27～32	15～20	>250
	YD247-1	250～320	27～32	15～20	>300
3.2	A-450	300～500	26～30	>20	>200
	A-600	300～500	26～30	>20	>250

表 6.3-26　自保护药芯焊丝堆焊工艺参数值

焊丝直径/mm	焊丝牌号	焊接电流/A	电弧电压/V	预热温度/℃	焊丝烘干规范
2.4	YD386-2	175～275	28～32	—	200～300℃、1 h
2.8	YD386-2	275～375	28～32	—	
3.2	GN450 GN700	300～500	26～30	200～250	

表 6.3-27　药芯焊丝（焊带）埋弧堆焊工艺参数值

焊材形状及尺寸	焊接电流/A	电弧电压/V	焊接速度/$mm\cdot min^{-1}$
药芯焊丝（直径 3.2 mm）	350～450	29～30	—
药芯焊带（25 mm×1 mm）	450～500	30～40	500

2）高铬马氏体不锈钢堆焊金属　高铬马氏体钢的堆焊工艺方法包括焊条焊、MIG 焊和丝极或带极埋弧焊。焊前一般需预热到 150～300℃以防止裂纹产生，焊后可以不进行热处理，也可经合适的热处理获得不同的硬度。为便于机加工，可以在 750～800℃进行退火软化处理，但经退火处理的堆焊金属使用前必须进行热处理硬化，热处理规范为加热到 900～1000℃，然后空冷或油中冷却。

焊条电弧堆焊的低氢型焊条焊前经 350℃烘干 1 h，钛钙型焊条在 150℃下烘干 1 h 即可，堆焊电流值可参考表 6.3-28。

高铬马氏体不锈钢丝极和带极埋弧堆焊及自保护药芯焊丝堆焊工艺参数可参考表 6.3-29～表 6.3-32。

表 6.3-28　高铬马氏体不锈钢焊条的堆焊电流值

焊条直径/mm	3.2	4.0	5.0
电流/A	80～120	120～160	160～210



表 6.3-29 高铬马氏体不锈钢丝极 MIG 堆焊工艺参数

焊丝直径/mm	0.8	1.0	1.2	1.6
电流/A	80~180	120~200	180~250	250~330
电弧电压/V	18~29	18~32	18~32	18~32
保护气体	99%Ar+1%O_2 的混合气体			

表 6.3-30 高铬马氏体不锈钢的带极埋弧堆焊工艺参数

带极尺寸/mm	焊接电流/A	电弧电压/V	带极干伸长/mm	备注
30×0.4	400~500	22~24	25~40	焊剂焊前需经 300℃烘干 1 h
50×0.4	700~800	22~24	25~40	
60×0.4	850~900	22~24	25~40	

表 6.3-31 高铬马氏体不锈钢药芯带极埋弧堆焊工艺参数

药芯带极尺寸/mm	焊接电流/A	电弧电压/V	备注
10×1 12×1	400~650	22~25	焊剂焊前需经 300℃ 烘干 1 h
14×1 16×1	450~750	24~26	
18×1 20×1	500~1000	25~27	

注：数据取自 Oerlikon Ltd《Handbook Welding Consumables》，1996。

表 6.3-32 高铬马氏体不锈钢自保护药芯焊丝堆焊工艺参数

焊丝直径/mm	堆焊电流/A	电弧电压/V
1.6	200~250	25~28
2.0	250~300	27~32

3）高速钢和工具钢堆焊金属 高速钢常用的堆焊工艺方法是焊条电弧焊。焊条使用前需在350℃下烘干 1 h，常用焊接工艺参数见表 6.3-33。为防止裂纹，必须采取必要的预热和控制焊后冷速的措施。预热和焊后控冷规范的选择视工件的尺寸等情况而定，若工件较小，采取局部预热 200~240℃即可；当工件较大时，堆焊前先进行退火软化处理，然后将工件预热到 400~600℃以上，而且堆焊过程在始终保持不低于预热温度的条件下连续进行。小工件焊后可以空冷，大工件必须随炉冷却。小工件经堆焊修复且冷却后经磨削加工到所需尺寸，再经三次 540℃、保温 1 h 的回火处理后即可使用；大工件必须按高速钢的热处理工艺（退火、淬火、回火）进行处理，再经最终的磨削加工即可使用。退火软化、淬火、回火的工艺参数因高速钢焊条的合金系统不同而有所区别，热处理规范参数的选择可以参考与堆焊材料合金系统相近的高速钢的热处理标准参数，典型的高速钢堆焊材料对堆焊件所要求的热处理规范列于表 6.3-34。应当指出，高速钢、工具钢堆焊后不一定都要经过热处理，但必须热处理时，选择的堆焊金属必须能承受与母材相同的热处理规范。

工具钢常用的堆焊方法及堆焊工艺与高速钢区别不大，可以参考高速钢的堆焊工艺进行。预热温度随工件尺寸和母材成分选定，一般在 300~500℃范围内，焊后进行退火软化处理，以便于机加工，然后再经淬火加回火处理，磨削加工后即可使用。各种工具钢堆焊焊条的常用电流值列于表 6.3-35，低氢型焊条采用直流反接，钛钙型焊条用交流电源。焊前电焊条应烘干处理，低氢型焊条的烘干规范为 350℃×1 h，钛钙型焊条为 250℃×1 h。

模具钢和热轧辊钢这两大类工具钢的堆焊在工业生产中的应用十分广泛。

根据模具钢的不同，堆焊前需在 300~500℃下进行预热处理，且在不低于预热温度下进行堆焊，堆焊后应进行回火处理，回火可能使马氏体软化，并使堆焊件韧性提高，部分消除残余应力，以防止裂纹产生。为降低裂纹倾向，当堆焊件厚度较大时，还必须加过渡层，常用的过渡层堆焊金属为 Cr19Ni8Mn7、Cr25Ni13 合金系，或珠光体型堆焊金属。热模具钢 3Cr2W8V 堆焊金属在生产中应用相当普遍，其各种热处理工艺参数可参考表 6.3-36。部分热锻模具和冷工具钢经常采用药芯焊丝 CO_2 气体保护堆焊，其堆焊工艺参数见表 6.3-37。脉冲钨极氩弧堆焊在模具修复中的应用近年来也较为普遍，在制定堆焊工艺时应尽可能采用细焊丝、选择小电流以保证低热输入、采用窄焊道以防止因过热而导致焊道变宽，当然，预热也是十分重要的，预热温度一般在 300~500℃范围内。脉冲钨极氩弧堆焊修复模具所推荐的焊丝直径和焊接电流值见表 6.3-38。

热轧辊钢堆焊材料是为堆焊各种热轧辊专门研制开发的，这类堆焊材料也可用于热加工模具和工具的堆焊修复。旧轧辊的修复和新双金属轧辊的制造一般采用丝极埋弧堆焊方法，而药芯带极和实芯带极埋弧堆焊近年来在平板轧机轧辊、助卷辊，以及连铸机导辊、拉矫辊的修复和制造中的应用也愈来愈多。

热轧辊的堆焊工艺应根据母材的成分和对堆焊层的尺寸要求来制定。根据母材碳含量和合金元素含量的不同，轧辊堆焊的预热温度应在 200~400℃范围内选择，预热保温时间则视轧辊的直径而定，一般直径每 100 mm 的预热时间选 60~70 min 为宜，当母材碳含量较高时，为改善熔合区性能，应先用硬度约 30HRC 的珠光体型堆焊金属堆焊 1~2 层过渡层；堆焊过程应连续进行，若堆焊过程中层间温度过低，则需补充加热，保证层间温度与原始预热温度的偏差不大于±30℃；焊后应在干砂等隔热材料或炉中缓慢冷却，若轧辊直径过大，最好采用炉中控温分段冷却；焊后必须进行消除应力处理，温度一般在 550~580℃范围内选择，去应力保温时间按轧辊直径每 100 mm 为 4 h 计算，当然也可在稍低的温度（如 480℃）下消除应力，但消除应力效果变差。堆焊修复并加工后的轧辊耐磨层厚度应满足设计要求，如对半径大于 500 mm 的轧辊，其耐磨层的厚度应不小于半径的 4%~5%。通常情况下，3~4 层焊道所获得的耐磨层厚度基本可以满足需要，但当要求堆焊厚度较大时，为节约材料和降低堆焊难度，可以先用珠光体堆焊材料恢复轧辊尺寸，然后再用耐磨堆焊材料堆焊工作层。常用的热轧辊埋弧堆焊工艺参数见表 6.3-39。

表 6.3-33 高速钢焊条电弧堆焊电流值（直流反接）

焊条牌号	常用的电流值/A 焊条直径/mm 2.5	3.2	4.0	5.0
D307	—	100~130	130~160	170~220
GRIDUR36	—	80~100	110~130	140~160
D417	60~80	90~120	160~190	190~230
D427，D437	—	90~120	150~180	180~210



表 6.3-34 高速钢堆焊件毛坯的热处理工艺参数实例

热处理项目 \ 堆焊材料名称	Mo9 型高速钢焊条	6-5-4-2 型高速钢焊条
软化退火	850℃×2 h 炉内冷却	770~840℃×2 h 炉内冷却
淬火	1 220℃油冷	1 190~1 230℃油冷
回火（两次）	540℃×1 h 空气中冷却	530~560℃×1 h 空气中冷却

表 6.3-35 工具钢堆焊焊条的常用电流值

焊条直径 /mm	焊接电流 /A
3.2	90~110
4.0	150~180
5.0	180~210

表 6.3-36 3Cr2W8V 堆焊金属的热处理工艺参数及硬度

热处理状态	热处理温度/℃	硬度 HRC
堆焊状态	—	≥48
退火	860~890	~28
淬火（油淬）	1 050~1 100	~55
回火（淬火后）	300	49
	400	47
	500	45

表 6.3-37 热锻模及冷工具钢 CO_2 气体保护堆焊工艺参数

焊丝牌号	焊丝直径 /mm	焊接电流 /A	电弧电压 /V	CO_2 流量 /L·min⁻¹
YD337-1	1.6	250~320	25~32	15~20
	2.0	300~350	27~32	15~20
YD397-1	1.6	200~300	25~30	15~20
	2.0	250~350	27~32	15~20

表 6.3-38 模具钢脉冲钨极氩弧堆焊焊接电流的推荐值

焊丝直径/mm	焊接电流/A
1.6	50~100
2.0	60~110
2.4	70~120

表 6.3-39 热轧辊钢埋弧堆焊工艺参数

焊接材料	规格 /mm	焊接电流 /A	电弧电压 /V	干伸长 /mm
焊丝	ϕ3.2	350~400	30~40	30~40
	ϕ4.0	450~500	30~40	30~40
	ϕ5.0	500~600	30~40	30~40
药芯带极	12×1	400~650	24~28	40
	16×1	450~750	24~28	40
	20×1	500~800	24~28	40
	25×1	450~500	24~28	40
药芯焊丝	ϕ3.2	330~380	28~32	焊接速度 /mm·min⁻¹
	ϕ4.0	400~550	28~32	≈500

(3) 奥氏体钢堆焊金属的堆焊工艺

1) 铬镍奥氏体钢堆焊金属　耐腐蚀的铬镍奥氏体钢堆焊材料一般采用焊条电弧堆焊和带极堆焊方法，对于化工等容器中的小口径管子以及 90°弯管等，由于内部空间有限，也常用 TIG 堆焊方法。多数情况下堆焊前不需预热，堆焊过程中应严格控制层间温度，少数情况下堆焊前预热到 120~150℃，此时更应注意控制层间温度不能过高，堆焊后一般不进行热处理，或根据产品的技术要求进行适当的热处理。

焊条堆焊耐蚀奥氏体钢焊条时，焊前必须对焊条进行烘干处理，钛钙型焊条的烘干规范为 150℃×1 h，低氢型焊条为 350℃×1 h。堆焊工艺参数见表 6.3-40。常用的耐蚀铬镍奥氏体钢堆焊材料有 20-10 型、20-10Nb 型、18-12Mo 型等。当在低碳钢或低合金钢上堆焊上述耐腐蚀堆焊层时，一般先要堆焊高铬镍的 25-13 型或 26-12 型不锈钢焊接材料作过渡层，这些过渡层金属应含有一定量的铁素体，并在与母材交界的熔合区具有良好的韧性，这样才能确保堆焊金属具有较高的抗裂性和较好的耐腐蚀性。对于过渡层化学成分及铁素体含量要求极为严格的某些重要结构，如核容器的内壁及化工容器，则作为过渡层的堆焊材料的选择需经仔细计算和反复试验后方可确定，为了保证过渡层金属达到成分和相组成方面的要求，还应选择小线能量进行堆焊，以严格控制母材的熔深，达到降低稀释率的目的。铬镍奥氏体钢的钨极氩弧堆焊工艺参数可参考表 6.3-41。

表 6.3-40 铬镍奥氏体不锈钢焊条的堆焊电流

焊条直径 /mm	2.0	2.5	3.2	4.0	5.0
堆焊电流 /A	25~50	50~80	80~110	110~160	160~200

表 6.3-41 铬镍奥氏体不锈钢钨极氩弧焊堆焊工艺参数

焊丝直径 /mm	焊接电流 /A	电弧电压 /V	填丝速度 /mm·min⁻¹	堆焊速度 /mm·min⁻¹	Ar 气流量 /L·min⁻¹	喷嘴与工件距离/mm	钨极伸长 /mm	钨极尺寸 /mm	搭接量 /mm
1.2	200~220	11~14	1 200~1 400	100~110	15~20	8~9	3.0~35	ϕ3.0 50°~60°	1/2 焊道熔宽≈1.0

容器或管道内壁大面积堆焊耐蚀奥氏体钢的常用方法是带极堆焊。带极堆焊方法有三种，即埋弧堆焊（SAW）法、电渣堆焊（ESW）法和高速带极堆焊（HSW）法。耐腐蚀堆焊金属可以通过单层带极堆焊获得，也可通过两层或多层带极堆焊获得。单层堆焊效率高、工序简单，但要使堆焊金属在成分、金相组织及性能上完全达到设计要求，存在很大的技术难度，对堆焊材料成分和堆焊工艺参数的控制非常严格；双层或多层堆焊虽然工序复杂，堆焊过程会涉及到成分不同的焊带，但由于有高铬镍材料作过渡层，因此就容易保证对工作层金属的超低碳和铬、镍含量的要求。实际生产中，双层带极堆焊工艺应用最普遍。带极的规格以宽度和厚度表示，常见的带极规格尺寸见表6.3-42。带极越宽，堆焊生产率越高，但同时会带来磁偏吹现象加重，以及因电流的增加导致的抗氢致剥离能力下降，生产中应用较多的带极尺寸为0.5 mm×60 mm、0.4 mm×50 mm及0.4 mm×75 mm三种。带极埋弧堆焊一般采用陡降外特性的电弧电压反馈电源或平特性及缓降外特性的焊接电流反馈电源，带极电渣堆焊和高速带极堆焊应采用平特性或缓降特性电源。埋弧堆焊和电渣堆焊工艺在生产中应用已趋于成熟，电渣堆焊比埋弧堆焊的生产率更高、稀释率更低，但对于在含氢介质中服役的工件，经电渣堆焊获得的堆焊金属的抗氢致剥离能力较差，所以，近年来开发了电渣电弧联合过程的高速带极堆焊方法，且该方法的应用面在逐渐扩大。上述三种带极堆焊方法的工艺参数可参考表6.3-43和表6.3-44。

表 6.3-42 常用的铬镍奥氏体钢带极的规格尺寸

带极厚度/mm	带极宽度/mm					
0.4	19	25	27.5	50	75	150
0.5	30	60	90	120	180	

表 6.3-43 铬镍奥氏体不锈钢带极埋弧堆焊工艺参数

带极尺寸/mm	60×0.4	60×0.5	60×0.6	60×0.7
电流/A	550	600	650	600~650
电弧电压/V	32	27	32	35~40
堆焊速度/cm·min⁻¹	11.5	11	9	13~15
干伸长/mm	40	40	40	40

注：数据取自Thyssen《Handbook for High Alloyed Welding Consumables》，1987。

表 6.3-44 铬镍奥氏体不锈钢带极电渣堆焊和高速带极堆焊工艺参数

堆焊方法			带极规格（宽×厚）/mm	焊接电流/A	焊接电压/V	堆焊速度/cm·min⁻¹	干伸长/mm	焊剂厚度/mm	搭接量/mm	预热温度/℃
电渣堆焊（ESW）	双层堆焊	过渡层	50×0.4	600~650	26~28	140~150	35~40	25	5~8	—
			60×0.5	650~700	26~28	140~150	35~40	25	8~10	—
			60×0.5	620~710	25~27	180	30	—	6~10	100
			75×0.4	700~750	25~27	156	33~35	—	—	150
		耐蚀层	60×0.5	750~800	26~28	140~150	35~40	25	8~10	—
			60×0.5	790~860	24~26	170	34	—	10~11	—
			75×0.4	800~850	26~28	140~150	35~40	25	10~12	—
			75×0.4	700~800	25~27	150	33~35	—	—	150
	单层堆焊		75×0.4	1 100~1 300	21~25	150~170	30~40	—	—	—
高速带极堆焊（HSW）			75×0.4	1 300~1 500	25~30	280	40	—	—	—
			120×0.5	2 500~2 600	25~30	280	40	—	—	—

对于阀门堆焊用的耐蚀耐磨的铬镍奥氏体钢堆焊材料而言，除常用的焊条电弧堆焊外，粉末等离子堆焊应用也十分普遍。焊条电弧堆焊这类材料时，要求对工件进行300~450℃的预热处理，其他工艺要求与耐蚀铬镍奥氏体钢堆焊材料相同。铬镍奥氏体钢粉末等离子堆焊时等离子枪的非熔化电极接负极，利用该电极与工件（正极）之间的转移弧进行堆焊加热，母材和堆焊粉末被转移弧加热熔化后形成堆焊层。根据工件尺寸、堆焊层宽度和厚度的要求选择送粉量，送粉量可在10~100 g/min的较宽范围内选择。粉末等离子堆焊的工艺选择以低稀释率条件下的高熔敷效率为原则，一般先确定送粉量和堆焊速度，然后在此基础上确定其他工艺参数。常用的堆焊工艺参数根据不同产品的要求可按表6.3-45进行选择。

表 6.3-45 粉末等离子堆焊工艺参数

零件名称	酸化压裂泵柱塞	泵阀门阀座	12V135Q排气阀	6150排气阀	塑料注射机螺杆
堆焊厚度/mm	1.5	1.5	1~2	1~2	1.5~2
堆焊粉末类型	FeCrBSi	NiCrBSi	CoCrW	CoCrW	—
堆焊层硬度HRC	45~50	45~50	40~48	40~48	—
母材牌号	35CrMo	35CrMo	4Cr10Si2Mo	4Cr14Ni14W2Mo	40Cr
预热/（℃×min）	450×40	300×20	300	300	300



续表 6.3-45

零件名称	酸化压裂泵柱塞	泵阀门阀座	12V135Q 排气阀	6150 排气阀	塑料注射机螺杆
转移弧电流/A	140～150	120～130	85～90	60～65	50
转移弧电压/V	30～32	30～32	30	28	30.5
非转移弧电流/A	0	60～80	80～85	70～75	60
非转移弧电压/V	0	20～22	24	20	21.5
离子气流量/$L \cdot min^{-1}$	5～7	5～7	4	4	5
送粉气流量/$L \cdot min^{-1}$	7～9	7～9	5	5	5
保护气流量/$L \cdot min^{-1}$	0	0	0	0	5
送粉量/$g \cdot min^{-1}$	30	35	20.1	18.5	31
摆动频率/次·min^{-1}	60	60	—	—	0
摆宽/mm	8	12	4	4	0
堆焊速度/$cm \cdot min^{-1}$	21	9～11	—	—	22
焊后保温/（℃ × min）	500 × 20	300 × 20	700	700	600

注：数据分别取自第 52 研究所《粉末等离子喷焊 × 150 排气阀的应用研究》，1983；兰州通用机械厂《等离子弧喷焊在酸化压裂车上的应用》，1976；姜焕中等《塑料注射机螺杆的等离子弧喷焊》，1985。

2）高锰奥氏体钢和铬锰奥氏体钢堆焊金属　高锰奥氏体钢和铬锰奥氏体钢堆焊金属主要用途是对高锰钢铸件的铸造缺陷进行补焊和对磨损件进行修复。铸件一般经固溶处理，组织处于介稳态，加热时介稳的奥氏体局部相变导致脆性增加，而碳化锰的析出是焊件热影响区破坏的主要原因，另外，高锰钢铸件的奥氏体晶界有液化裂纹倾向，因此要求采用小线能量堆焊。一般堆焊前不必预热，且需对母材实施强制冷却，如采用跳焊法或将母材浸入水中实施堆焊。为减小焊接应力，多层堆焊时可对焊缝金属进行锤击。

若将高锰钢堆焊在碳钢或低合金钢母材上，因母材对堆焊金属的稀释会出现马氏体脆化区，在强烈冲击作用下会促使裂纹产生，导致堆焊层剥落，此时必须用奥氏体不锈钢作过渡层，但高铬锰奥氏体堆焊合金，由于合金含量较高，不会出现马氏体脆化区，故可不用过渡层。

高锰钢堆焊层一般不必热处理，若因过热导致堆焊金属脆化，则可以在 1 010℃下加热保温 2 h，水中淬火可以恢复韧性，但应注意不能产生裂纹，否则因裂纹存在而导致的氧化对结构破坏的影响很大，将得不偿失。

高锰钢和铬锰奥氏体钢堆焊焊条一般是低氢型的，采用直流反接，堆焊工艺参数见表 6.3-46，铬锰奥氏体钢自保护药芯焊丝堆焊工艺参数见表 6.3-47。

表 6.3-46　高锰钢和铬锰奥氏体钢焊条电弧堆焊工艺参数

名称	牌号	堆焊电流/A			
		焊条直径/mm			
		2.5	3.2	4.0	5.0
高锰钢堆焊焊条	D256	—	70～90	100～140	150～180
	GRIDUR42	—	95～105	130～140	170～180
铬锰奥氏体钢堆焊焊条	D276	60～80	90～130	130～170	170～220

表 6.3-47　铬锰奥氏体钢自保护药芯焊丝堆焊工艺参数

焊丝直径/mm	焊接电流/A	电弧电压/V
2.4	175～275	28～32
2.8	275～375	28～32

（4）合金铸铁堆焊金属的堆焊工艺

奥氏体合金铸铁的裂纹倾向相对较小，为防止裂纹，可把母材预热到 400℃后进行堆焊，焊后进行缓冷，也可以采用 Cr19Ni8Mn7 型堆焊金属作过渡层。采用的堆焊方法可以是焊条电弧堆焊，也可以采用药芯焊丝的自保护堆焊或气体保护堆焊。

马氏体合金铸铁的裂纹倾向很大，堆焊金属机加工困难。为防止裂纹，根据堆焊合金的成分以及零件的结构、材质等选择合适的预热温度，焊后必须缓冷。电弧堆焊和氧乙炔火焰堆焊均可采用。当采用还原性的氧乙炔火焰堆焊时，堆焊层可能发生增碳现象，硬度和耐磨性提高，脆性也同时增加；氧乙炔火焰堆焊时，因热输入较大，工件冷却速度降低，堆焊层中的碳化物晶粒较粗大，堆焊层的抗磨料磨损能力提高。电弧堆焊时，堆焊合金中的碳有烧损现象，稀释率也较大，堆焊层的韧性因此而提高，耐磨性同时会降低。

高铬合金铸铁堆焊金属的抗裂性较差，堆焊时易开裂，堆焊金属的机加工也较困难。为防止裂纹，焊前必须预热，焊后缓冷。常用的堆焊方法有焊条电弧堆焊、氧乙炔火焰堆焊、及药芯焊丝自动堆焊等。

常用合金铸铁焊条焊条电弧堆焊的工艺规范见表 6.3-48。



表 6.3-48 常用合金铸铁焊条的堆焊电流推荐值

序号	焊条牌号	合金类别	焊接电流/A			
			焊条直径/mm			
			3.2	4.0	5.0	6.0
1	D608	铬钼铸铁	90 ~ 120	130 ~ 160	170 ~ 210	
2	D618	高铬铸铁	90 ~ 140	130 ~ 180	—	—
3	D628	高铬铸铁	90 ~ 140	130 ~ 180	—	—
4	D632A	高铬铸铁	100 ~ 150	130 ~ 180	150 ~ 220	—
5	D638	高铬铸铁	120 ~ 160	140 ~ 200	170 ~ 240	—
6	D638Nb	高铬铸铁	120 ~ 160	140 ~ 200	180 ~ 240	—
7	D642	高铬铸铁	90 ~ 130	130 ~ 180	180 ~ 230	—
8	D646	高铬铸铁	90 ~ 130	130 ~ 180	180 ~ 230	—
9	D656	高铬铸铁	100 ~ 130	140 ~ 190	160 ~ 200	—
10	D658	高铬铸铁	120 ~ 160	140 ~ 200	170 ~ 240	—
11	D667	高铬铸铁	90 ~ 130	120 ~ 160	140 ~ 190	150 ~ 210
12	D678	钨型铸铁	140 ~ 200	200 ~ 240	230 ~ 280	—
13	D687	高铬铸铁	—	120 ~ 160	140 ~ 190	150 ~ 210
14	D698	铬钨铸铁	140 ~ 200	200 ~ 240	230 ~ 280	—

1.3 铁基堆焊合金的应用

（1）珠光体钢堆焊金属的应用

珠光体钢堆焊金属的碳含量和合金元素含量均较低，裂纹倾向小，因此其焊接性优良，具有中等硬度和一定的耐磨性，冲击韧度好，且价格低廉。这类堆焊金属的机加工性能优良，一般在焊态使用，通过热处理可适当改善性能。这类堆焊材料可用作过渡层堆焊，当母材为低碳钢时，过渡层可以提高工件的强度以避免母材在使用过程中发生变形而导致耐磨层剥落，而当母材为高碳钢时，过渡层可以改善熔合区的韧性以防止工件断裂或耐磨层剥落；另一方面，当耐磨层需要堆焊两层以上时，为节约高合金堆焊材料或克服某些高合金堆焊材料因焊接性较差而难以堆焊的困难，一般先用珠光体钢材料堆焊一层或几层，然后再堆焊工作层；在少数情况下，珠光体钢也可以充当对硬度和耐磨性要求不高的零件的工作层的堆焊。珠光体钢堆焊材料的实际应用列于表 6.3-2 ~ 表 6.3-4。

（2）马氏体钢堆焊金属的应用

若要求堆焊层同时具有良好的韧性、强度及耐磨性时，普通马氏体钢是性能价格比最优秀的堆焊材料。随碳含量及铬含量的增加，这类堆焊金属的抗磨性提高，对金属间磨损和低应力磨料磨损有较高的抗力，但耐高应力磨料磨损的性能稍差一些，而耐冲击性能不如奥氏体钢和珠光体钢，耐热和耐腐蚀性能也不好。所以，马氏体钢堆焊材料可以用于金属间磨损和低应力磨料磨损的工件的堆焊，有时也充当脆性更大、耐磨性更高的堆焊金属的过渡层材料。低碳马氏体钢堆焊材料的应用范围较广，常用来替代珠光体、贝氏体、莱氏体型堆焊焊条，有时可以部分替代高锰钢焊条。这类堆焊金属的抗磨料磨损能力较差，但可以作过渡层材料，也可用于金属间磨损零件的修复堆焊，如齿轮、轴类件、叶片、车轮、泥浆泵、钻井设备、破碎机、搅拌机、推土机、送料机等。高碳马氏体堆焊金属的硬度较高，脆性较大，适合于堆焊不受冲击或受轻度冲击载荷的中等的低应力磨料磨损零件，如推土机铲刀、混凝土搅拌机的叶片、挖泥斗牙、螺旋推料机刀口等。普通马氏体堆焊材料的应用列于表 6.3-5 ~ 表 6.3-9。

高铬马氏体钢堆焊金属的抗热性好，热强度高，耐腐蚀性也很好，因此可用于 300 ~ 600℃中等温度下经受金属间磨损的零件的堆焊，如中温中压阀门密封面的堆焊。含 Mo 和 C 的 Cr13 型堆焊金属耐磨性较高，且具有一定的抗冲击能力，除用于阀门密封面堆焊外，还可用于耐气蚀零件的堆焊、连铸机拉矫辊、导辊的堆焊等。高铬马氏体堆焊材料的应用见表 6.3-10 和表 6.3-11。

高速钢堆焊金属的热硬性很好，在常温和 590℃的高温下均表现出良好的抗磨料磨损性能，因此可以用于制作双金属切削刀具，如以中碳钢为刀具毛坯，在刀刃上堆焊高速钢材料，可以制作大直径的丝锥、绞刀、钻头和车刀等。双金属刀具韧性好，比整体刀具能承受更大的应力，寿命长，价格低廉。另外，高速钢堆焊金属也可用于制造热剪机剪刀刃，冲裁工具机木工工具等。

热工具钢堆焊金属主要用于热锻模、热轧辊及连铸机导辊的堆焊制造和修复。对于因冷热疲劳而失效的零件，应当选择耐冷热疲劳性能优良的堆焊材料，对于因磨损而失效的零件则应当选择硬度和耐磨性较高的堆焊材料。以往的堆焊材料，耐冷热疲劳性和耐磨性往往不能兼顾，如25Cr5VMoSi堆焊材料在 600℃时的抗黏着磨损寿命虽远不如3Cr2W8V，但其耐冷热疲劳寿命则是3Cr2W8V的三倍左右。近年来开发的热工具钢堆焊材料均向着两种性能兼顾的方向努力，如



CrWNiMnSi系堆焊材料，即保持了与3Cr2W8V同等水平的耐磨性，又使抗冷热疲劳寿命较3Cr2W8V提高了约一倍，综合性能优良，是十分有前途的热工具钢堆焊材料。

高速钢、热工具钢及冷工具钢堆焊材料的详细用途见表6.3-12～表6.3-14。

(3) 奥氏体钢堆焊金属的应用

高锰奥氏体钢和铬锰奥氏体钢堆焊金属都具有高韧性和在冲击磨料磨损条件下表面冷变形硬化的特性。这类堆焊金属在焊态硬度并不高，只有200～250HBS，但在重冲击作用下，表面硬度可提高到450～550HBW，耐磨性大大提高。

高铬锰钢堆焊金属由于高的铬含量阻止了碳化物的脆化，并具有耐腐蚀、耐气蚀、抗氧化和中温下的抗擦伤能力，特别适合于水轮机耐气蚀部件和中温高压阀门密封面的堆焊。这类堆焊金属的工作温度较高，有的可以达到600℃。

高锰钢堆焊金属的韧性好，因此可以用于恢复尺寸堆焊，其开裂和剥落的倾向都很小。使用过程中，高锰钢堆焊层容易产生裂纹，但其抗裂纹扩展能力较好，因此裂纹的产生不会影响使用寿命。高锰钢在260～320℃时有脆化倾向，一般工作温度不高于200℃。

鉴于高锰钢和铬锰钢的性能特点，这类堆焊材料适合于有冲击作用的金属间磨损和低应力磨料磨损工件的堆焊。铬锰钢具有较高的抗压强度，抗高应力磨料磨损的能力稍好于高锰钢，因此，在高应力磨料磨损的场合，一般用高韧性的奥氏体高锰钢作基体材料，表面堆焊马氏体合金铸铁作为工作层。高锰钢和铬锰钢堆焊材料的具体应用实例见表6.3-19。

铬镍奥氏体钢有两类，一类是单纯的耐腐蚀用钢，即俗称的不锈钢，它们的耐蚀性很好，但耐磨性不好，主要用作耐腐蚀堆焊层，在化工设备、核容器及管道制造中应用广泛；另一类除了具有较好的耐腐蚀性外，还具有如耐中、高温金属间磨损性能，抗气蚀性能，以及抗热和抗重冲击的能力，这类铬镍奥氏体钢在阀门、水轮机过流部件、热冲压等零件的堆焊中得到了广泛应用。

仅对耐腐蚀性有要求且不便于采用整体不锈钢制造的容器、管道及机械零件，许多情况下可以采用轧制的不锈钢－碳钢双金属板制造，但有些场合则必须采用堆焊方法制造，常用的堆焊方法有大面积丝极或带极堆焊。采用耐腐蚀不锈钢堆焊的容器、管道和机械零件一般要求堆焊金属与母材之间的熔合区具有较高的韧性，不允许或严格控制马氏体组织的形成，以降低脆性和裂纹敏感性。另外，还要求在堆焊层数尽可能少的条件下获得符合要求的铬镍含量及有效耐腐蚀层的厚度，此外还要严格限制表面层的增碳值，尤其当采用超低碳铬镍不锈钢材料堆焊时，控制增碳值就更加重要。根据堆焊零件工作介质和环境的性质，可以选择不同成分的铬镍不锈钢堆焊材料，不锈钢堆焊材料的应用可以参考表6.3-17。

碳、硅、硼等合金元素含量较高的铬镍不锈钢堆焊金属具有优良的耐腐蚀、耐中高温金属间磨损性能，这类堆焊合金主要用于各种阀门密封面的堆焊（表6.3-16、表6.3-18）。Cr19Ni9Mn6型铬镍奥氏体堆焊金属和含铁素体较多的Cr29Ni9型堆焊金属的抗气蚀性好，主要用于汽轮机过流部件耐气蚀堆焊，这两种类型的堆焊金属还具有较好的抗热和抗冲击能力，也可用于热冲压、热挤压工具的堆焊。另外，Cr19Ni9Mn6型焊条和焊丝常用于在碳钢或低合金钢上堆焊合金铸铁时耐冲击的缓冲层，在堆焊高锰钢时作为改善熔合区塑性的过渡层。

(4) 合金铸铁堆焊金属的应用

奥氏体合金铸铁堆焊金属在各种类型的合金铸铁堆焊金属中的韧性和抗裂性最好，可以研磨加工，具有很高的抗低应力磨料磨损性能，特别适合于承受中度冲击及在低应力磨料磨损条件下服役的零件的堆焊。马氏体合金铸铁抗裂性虽然不如奥氏体合金铸铁，但具有高的抗磨料磨损性能，能耐受轻度冲击，所以特别适合于有轻度冲击的磨料磨损条件下服役的零件的堆焊，也适合于在具有黏着磨损特征条件下工作的零件的堆焊，如各种型辊、切割刀具、刮板机等。高铬合金铸铁由于含有较多的碳化物和硼化物等硬质相，因而硬度高，耐磨性好，而且还具有一定的耐热、耐腐蚀和抗氧化等性能，在生产中的应用十分广泛，但缺点是耐冲击性能较差，除高铬奥氏体合金铸铁能承受中度冲击以外，其他类型的高铬合金铸铁只能承受轻度冲击。

各种合金铸铁堆焊金属的应用见表6.3-20～表6.3-23。

2 镍基堆焊合金

2.1 镍基堆焊合金分类

在各类堆焊合金中，镍基合金的抗金属间摩擦磨损性能最好，并具有很高的耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性。它们的熔点较低，具有较好的堆焊工艺性能，尽管价格比较贵，但应用仍然很多，如在高温高压蒸汽阀门、化工设备的阀门、炉子元件、泵的柱塞等零件的堆焊上。堆焊常用的镍基合金有NiCrBSi型、NiCrMoW型、NiCr型、NiCu型，纯镍堆焊金属在生产中也有应用，近年来还发展了NiCrWSi型、NiMoFe型等。在上述镍和镍基合金中，纯镍、铜镍合金及碳含量较低的镍基合金等堆焊金属的抗裂性和耐热耐腐蚀性优良，而镍铬硼硅和镍铬钼钨合金的耐热、耐蚀和耐磨性较好，其应用非常广泛。

(1) 镍铬硼硅型堆焊金属

俗称科尔蒙合金（Colomony），这类合金在堆焊中应用最广。其碳含量一般低于1%，含铬8%～18%，含硅2%～5%，含硼2%～5%，如镍基的Cr10Si4B2、Cr16Si5B4等都属于该类合金类型。这种堆焊金属的组织一般是由奥氏体、硼化物和碳化物组成，堆焊金属的硬度很高，可以达到50～60HRC，而且在600～700℃高温下仍然可以保持较高的硬度，在950℃的高温下具有良好的抗氧化性，并具有很好的耐腐蚀性。这种堆焊合金的熔点相对较低（约1 000℃），润湿性和流动性好，可以获得低稀释率、成形美观的堆焊层。由于硼能生成低熔点共晶组织，所以它们的耐高温性能不如钴基合金，但在500～600℃下工作时，其热硬性要好于钴基合金。由于合金中有较多的碳化物和硼化物等硬质相，使其硬度高而耐冲击性能差，具有较高的抗低应力磨料磨损能力。由于合金的基体较软，因此抗高应力磨料磨损能力不强。这类合金比较脆，拔制焊丝比较困难，一般制成铸造焊丝、管状焊丝或药芯焊丝使用。近年来根据堆焊金属性能的要求，对这类堆焊合金的化学成分作了一定的调整，除碳含量增加（可达3.0%）以外，还含有Fe元素，堆焊层中的碳化物、硼化物含量增多，堆焊金属的耐磨性大大增强，硬度可达62HRC。由于堆焊合金的脆性更大，这类合金一般以粉末形式使用。

(2) 镍铬钼钨型堆焊金属

俗称哈氏合金（Hastelloy），堆焊常用C型哈氏合金，其碳含量一般低于0.1%，含铬低于17%，含钼低于17%，含钨≈4.5%，含铁≈5%。如镍基的Cr16Mo17B5，Cr16Mo17W5等都属于这一类。堆焊金属的组织为奥氏体和金属间化合物。加入Mo、W、Fe等合金元素使堆焊金属的热强性和耐腐蚀性大大提高，增加碳含量和加入适量的钴能进一步提高堆焊金属的硬度和高温下的耐磨性。这类合金的性能特点是硬度低，机加工容易，耐磨料磨损性能不好，在氢氟酸、盐



酸、硫酸等强腐蚀介质中的耐腐蚀性优于一般合金，而且这种合金有很好的抗热疲劳性能，裂纹倾向也小。因此，这类合金的主要用途是堆焊在强腐蚀介质下服役的零件，以及耐高温的金属间摩擦磨损的零件。

(3) 其他类型的镍基堆焊金属

蒙乃尔合金（Monel 合金）是 Ni-Cu 型堆焊合金，一般镍含量为 70%，铜含量 30%。这类合金的硬度较低，具有很好的耐腐蚀性，如在 10% 沸腾的硫酸和沸腾的氯化铵中可以稳定地工作，因此，这类合金主要用于耐腐蚀零件的堆焊。Ni-Cr 型堆焊合金一般镍含量为 80%，铬含量 20%，也有镍含量 60%，铬含量 15% 的。堆焊金属的组织为奥氏体，硬度低，但韧性好，承受冲击载荷性能较好，而且具有优良的高温抗氧化性，主要用于高温下工作的零件如炉子元件的堆焊。

常用的镍、镍基合金堆焊材料的成分、硬度及用途见表 6.3-49 和表 6.3-50。我国部分镍基粉末材料的牌号和生产厂见表 6.3-51。

表 6.3-49　堆焊用或兼作堆焊用镍基合金电焊条的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%												堆焊金属硬度 HBS	用途
				C	Si	Mn	Cr	Nb	W	Mo	Fe	Cu	Ti	Al	Ni		
1	纯镍焊条	Ni112	ENi-0	≈0.04	—	≈1.5	—	≈1.0	—	—	≈3.0	—	≈0.5	—	≥92	—	堆焊过渡层
2	镍铜合金（蒙乃尔合金）焊条	Ni202 Ni207	ENiCu-7	≤0.15	≤S1.5	≤4.0	—	≤2.5	—	—	≤2.5	余	≤1.0	≤0.75	62~69	—	堆焊过渡层
3	Ni70Cr15 型耐热耐蚀合金焊条	Ni307	ENiCrMo-0	≈0.05	—	—	≈15	3~45	—	2~6	≤7	—	—	—	≈70	—	耐热耐蚀堆焊
4	Ni70Cr15 型耐热耐蚀合金焊条	Ni307A	ENiCrFe-3	≤0.10	≤1.0	5.0~9.5	13.0~17.0	Nb+Ta 1.0~2.5	—	—	≤10.0	≤0.5	≤1.0	其他≤0.50	≥59.0	—	耐热耐蚀堆焊
5	镍铬耐热合金焊条	Ni307B	ENiCrFe-3	≤0.10	≤1.0	5.0~9.5	13~17	1.0~2.5	—	—	≤10	≤0.5	≤1.0	—	≥59.0	—	耐蚀堆焊
6	Ni70Cr15 型耐热合金焊条	Ni327	ENiCrMo-0	≤0.05	≤0.75	1.0~5.0	13.0~17.0	Nb+Ta1.5~5.5	—	3.0~7.5	4.0~8.0	—	—	—	余	—	耐热耐蚀堆焊
7	镍铬耐热耐蚀合金焊条	Ni337		0.035	0.28	2.35	15.76	3.72	—	4.80	6.28	Co0.03	—	—	余	248	核反应堆压力容器密封面堆焊
8	Ni70Cr15 型镍基合金焊条	Ni357	ENiCrFe-2	≤0.10	≤0.75	1.0~3.5	13.0~17.0	Nb+Ta0.5~3.0	—	0.5~2.5	≤12.0	≤0.5	—	—	≥62	—	过渡层堆焊及耐热、耐蚀堆焊
9	镍铬铝型镍基合金焊条[10]			—	—	—	6~8	—	—	—	—	—	—	6~8	80~86	≥32HRC（焊态）≥54（冷作硬化后）	受泥沙、汽蚀磨损的水轮机叶片等工件的堆焊
10	镍铬钼钨合金堆焊焊条	GRID UR34		≤0.05	—	—	16~17	—	4.0~5.0	16~17	4.0~5.0	—	—	—	余	220（冷作硬化后 400）	热剪机刃、热冲头、锻模堆焊
11	镍基合金堆焊电焊条	HAYNES No.711		2.7	1.0	1.0	27	Co12	3	8	23	—	—	—	余	42HRC	挤压机螺杆、凿岩钻头、泥浆泵、低冲击的冲模堆焊



表 6.3-50　等离子堆焊和兼作堆焊用镍基合金粉末的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	粉末或焊丝化学成分（质量分数）/%										硬度 HRC	用途
			C	Cr	Si	Mn	B	Fe	Mo	W	Co	Ni		
1	镍铬硼硅堆焊合金粉末	F121	0.30 ~ 0.70	8.0 ~ 12.0	2.5 ~ 4.5	—	1.8 ~ 2.6	≤4	—	—	—	余	40 ~ 50	高温耐蚀阀门、内燃机排气阀、螺杆、凸轮堆焊
2	镍铬硼硅堆焊合金粉末	F122	0.60 ~ 1.0	14.0 ~ 18.0	3.5 ~ 5.5	—	3.0 ~ 4.5	≤5	—	—	—	余	≥55	模具、轴类、高温耐蚀阀门、内燃机排气阀堆焊
3	镍铬钨硅堆焊合金粉末及铸造焊丝	NDG-2	0.30 ~ 1.5	15 ~ 35	1.0 ~ 6.0	—	—	—	—	2.0 ~ 8.0	—	余	≥38	高温高压通用阀门密封面、汽轮机叶片、螺旋推进器、热剪刃、热模具堆焊
4	镍基堆焊合金粉末及铸造焊丝	HAYNES No. N-6	2.7	27	1.0	1.0	—	23	8.0	3.0	12	余	42	挤压机螺杆、凿岩钻头、泥浆泵、低冲击的冲模的堆焊
5	镍基堆焊合金粉末及铸造焊丝	HAYNES No.711	1.1	29	1.5	1.0	0.60	3.0	5.5	2.0	3	余	28	液体阀座、螺旋推进器、各种切割用刀堆焊
6	镍铬硼硅铸造焊丝	HS121	0.5 ~ 1.0	12.0 ~ 18.0	3.5 ~ 5.5	≤ 1.0	2.5 ~ 4.5	3.5 ~ 5.5	≤ 0.10	—	—	余	58 ~ 62	耐蚀泵阀、轴套、高温喷嘴、链轮、内燃机摇臂、螺杆送料器、柱塞堆焊

表 6.3-51　国产镍基喷焊粉末牌号

生产厂	北京矿冶研究总院	北京钢铁研究总院	上海冶炼厂	上海有色焊材分厂	湖南冶金材料研究所	泰兴合金粉末厂	天津机械涂层研究所	上海司太立有限公司	西南金属制品厂	丹东焊条线材厂	硬度 HRC
牌号	KHNi25	N-15 N-25	G114 G115	SH·F103	FNi01	Ni20 Ni25 Ni25B	Ni-06H	Ni25	PHNi25A PHNi25B	F103 F103Fe	< 30
	—	N-35 N-40	G113	SH·F106	FNi02 FNi06	Ni35	Ni-01H	Ni35	—	F101 F101Fe	30 ~ 40
	KHNi45	N-45 N-50	G111	SH·F101	FNi07 FNi08	Ni45	Ni-21H	Ni45	PHNi45A PHNi45B		40 ~ 50
	KHNi60	N-55 N-60	G116	SH·F102 SH·F104	FNi10 FNi15	Ni55 Ni60 Ni62	Ni-03H Ni-04H Ni-82H	Ni60	PHNi55A PHNi60A PHNi60C	F102 F102Fe	> 50

2.2　镍基堆焊合金的堆焊工艺

镍基合金的堆焊工艺方法，除常用的焊条电弧堆焊外，还有 TIG 堆焊法、氧乙炔火焰堆焊法、等离子弧粉末堆焊或喷熔、真空熔结、激光粉末堆焊以及聚焦光束粉末堆焊等。在低碳钢、低合金钢和不锈钢上堆焊镍基合金时，不需要预热，但应当尽可能选择小线能量进行堆焊，以防止熔池高温停留时间过长，堆焊后也不需要进行后热处理，当在碳含量较高的母材上堆焊时，为了防止熔合区开裂，应先堆焊过渡层。

TIG 堆焊保护效果好，没有增碳现象，是堆焊镍基合金较好的方法。采用镍基铸造焊丝 TIG 堆焊时，应当根据工件的尺寸大小来选定焊丝直径及所需要的焊接电流值，据此选定所需要的钨极直径及焊炬。堆焊电流与钨极直径之间的经验关系见表 6.3-52。焊条电弧堆焊应尽可能避免作横向摆动，多层堆焊时应保持层间温度不高于 100 ~ 150℃，两种常用的镍基堆焊焊条的焊接电流值可根据表 6.3-53 数据进行选择。



表 6.3-52　不同钨极直径的典型电流（直流正接）

钨极直径/mm	1.0	1.6	2.4	3.2	4.0
电流/A	15～80	70～150	150～250	250～400	400～500

表 6.3-53　镍基合金电焊条焊接电流值

焊条名称	常用的电流值/A			
	焊条直径/mm			
	2.5	3.2	4.0	5.0
Ni337（低氢型）	—	95～100	130～140	—
GRIDUR34（高钛型）	70～90	110～140	170～220	220～260

镍基合金粉末等离子堆焊稀释率较低（<10%），保护效果较好，容易获得成形美观的堆焊层。堆焊前要求去除工件表面的氧化物和油污等，堆焊工艺参数的选择可以参考表 6.3-45。

氧乙炔火焰粉末堆焊时应当注意碳化焰导致的堆焊金属增碳现象，若增碳严重将使堆焊金属的耐腐蚀性降低。

与电弧相比激光和聚焦光束这两种新型堆焊热源的突出优点是热输入便于精确控制，加热过程平静，可以获得稀释率低于5%的堆焊层，因此，激光和聚焦光束粉末堆焊特别适合于精密堆焊的场合。表 6.3-51 中给出的镍基自熔性合金粉末的激光和聚焦光束堆焊的工艺性都较好。依据堆焊过程中堆焊粉末供给方式的不同，激光和光束粉末堆焊可分为粉末预置法和同步送粉法两种。粉末预置堆焊法需要先将堆焊粉末用有机粘结剂或热喷涂方法预置在母材表面，然后用激光或光束重熔处理，工艺过程繁琐，但堆焊材料的利用率较高。同步送粉堆焊法是在光束加热母材金属的同时，将堆焊材料直接送入熔池，一次完成整个堆焊过程，工艺过程简单，但粉末利用率较低，最高达到 60%。表 6.3-54 给出了光束堆焊层稀释率、硬度与堆焊速度的关系，可见，选择合适的堆焊速度可以获得稀释率低于5%的堆焊层，此时堆焊层的宏观硬度超过了所采用的堆焊材料的名义硬度。

镍铬硼硅系自熔性合金粉末的真空熔结技术是在一定的真空度条件下，在很短的时间内，使预置在母材表面的涂覆材料升温，经熔融、润湿、扩散、互溶后冷却结晶，形成与母材呈牢固冶金结合的表面涂层。真空熔结工艺包括以下几个过程。

母材表面预处理工艺：表面经加工后清洗、脱脂、去污以改善熔结材料与母材的润湿性，如果母材表面与镍基自熔合金的润湿性不良，则需要在母材表面镀一层铁过渡层，厚度控制在 3～5 μm。

镍基自熔粉末预置工艺：用有机黏结剂将镍基合金粉末调成糊状，涂覆在母材表面，或者将干粉末先预置在母材表面，然后加入经稀释的黏结剂，用涂抹工具将粉末均匀平整地涂覆在母材表面，涂覆以后可晾干，也可低温（低于100℃）烘干，或者用热风吹干。

熔结工艺：在 10^{-5}～10^{-6} MPa 的低真空炉中熔结，熔结温度应控制在镍基粉末的固－液相温度之间，如 NiCrBSi 自熔合金粉末的熔结温度一般选择在 950～1 200℃范围内，温度过高或时间过长将导致熔结材料流失，温度过低或时间过短可能出现熔结材料在母材表面不能良好润湿和铺展等缺陷，严重影响熔结质量或不能实现熔结过程。

后加工处理：因熔结材料熔融状态下润湿性和铺展能力的不同，熔结后获得的涂层表面存在一定的不平度，必须根据产品技术要求对熔结涂层进行加工处理，以达到表面粗糙度要求。

表 6.3-54　光束堆焊速度对堆焊金属稀释率和硬度的影响

堆焊材料	扫描速度/mm·s⁻¹	稀释率/%	宏观硬度 HRC
Ni35	0.5	37	22.3
	1.0	4.0	37.2
Ni60	0.5	12	36.2
	1.0	3.5	63.6

2.3　镍基堆焊合金的应用

碳含量较低的纯镍、镍铜及镍基合金具有良好的抗裂性，可当作铸铁或其他焊接性不好的合金的过渡层堆焊材料，这类合金还具有良好的耐热性、耐腐蚀性。因此也可以用作耐热、耐腐蚀层堆焊材料。

耐热、耐腐蚀、耐磨类型的镍基堆焊材料一般用于对耐热性、耐腐蚀性和抗低应力磨料磨损性能均有要求的场合。如 F121，F122 等镍铬硼硅系合金就属于这种类型。另外，与钴基合金比镍基堆焊合金的价格有优势，因此在很多情况下可以用镍基堆焊合金取代钴基合金。如 NiCrMoFeWC 型的堆焊合金中含有 M_7C_3 和 M_6C 等硬质相，便于采用氧乙炔火焰堆焊，可以取代某些钴基合金。HAYNES711 堆焊金属的性能与 StelliteNo.1 接近，而含有金属间化合物的 HAYNESN-6 与 StelliteNo.6 的耐磨料磨损性能相当，耐黏着磨损性能还优于 StelliteNo.6。

用镍基堆焊合金取代钴基堆焊合金在一些场合不仅源于价格因素，关键是对堆焊金属有特殊的要求。如在核能工程的阀门和各种密封件堆焊中，钴和硼元素在辐照条件下会转变为有放射性的同位素，污染核设备的二次回路，根据这些要求国内研制了相应的镍基堆焊材料。如 NDG-2 镍基堆焊合金在硬度、耐磨性、耐蚀性和抗裂性等方面均达到了 StelliteNo.6 的水平，而在抗高温黏着磨损和抗晶间腐蚀等方面还优于 StelliteNo.6。Ni337 具有很高的抗黏着磨损性能，也是核容器密封面理想的堆焊材料。镍及镍基堆焊材料的应用见表 6.3-49 和表 6.3-50。

3　钴基堆焊合金

3.1　钴基堆焊合金分类

钴基堆焊合金俗称司太立（Stellite）合金，是以 Co 为基本成分，加入 Cr、W、C 等合金元素组成的合金，一般碳含量为 0.7%～3.0%，铬含量为 25%～33%，钨含量 3%～25%，钴含量 30%～70%。其中 Co 的作用是使合金具有很高的抗蚀性并获得韧性较好的固溶体基体，大量的 Cr 使合金具有高的抗氧化性，W 可以增加合金的高温强度以提高高温抗蠕变性能，较高的碳含量可以形成高硬度的碳化铬（Cr_7C_3）和碳化钨，使合金具有很好的耐磨性。

钴基堆焊金属的金相组织取决于碳含量和其他合金元素的含量。碳含量较低时，组织中含有大量的初生奥氏体树枝晶，奥氏体树枝晶是 Cr 和 W 在 Co 中的固溶体，基体组织为固溶体与 Cr-W 复合碳化物的共晶体。随碳含量增加，奥氏体数量减少，共晶体数量增多，表现为亚共晶型组织。当碳含量较高时，组织具有过共晶特征，初生的粗大 Cr-W 复合碳化物分布在固溶体与碳化物共晶基底上。调整合金中的碳含量和钨含量可以得到硬度和韧性不同的堆焊合金。

钴基堆焊合金综合性能优于其他类型的堆焊金属。这类合金具有很高的热硬性，在 500～700℃下工作仍能保持硬度达 350～500HV，抗磨料磨损、抗腐蚀、抗冲击、抗热疲劳、抗高温氧化（1 000℃）以及抗金属间摩擦磨损性能优良。常用钴基合金堆焊材料的成分和硬度见表 6.3-55～表 6.3-57。国产钴基粉末生产厂及粉末牌号见表 6.3-58。一些钴基堆焊金属的高温硬度见表 6.3-59。



表 6.3-55 气焊及 TIG 堆焊用钴基堆焊焊丝的成分硬度及用途

序号	名称	牌号	相当于 AWS/ASTM	焊丝化学成分（质量分数）/%									堆焊层硬度 HRC	用途
				C	Mn	Si	Cr	W	Fe	Ni	Mo	Co		
1	钴基堆焊焊丝	HS111	RCoCr-A	0.9～1.4	≤1.0	0.4～2.0	26～32	3.5～6.0	≤2.0	—	—	余量	40～45	高温高压阀门、热剪切刀刃、热锻模等堆焊
2	钴基堆焊焊丝	HS112	RCoCr-B	1.2～1.7	≤1.0	0.4～2.0	26～32	7.0～9.5	≤2.0	—	—	余量	45～50	高温高压阀门、内燃机阀、化纤剪刀刃口、高压泵轴套和内衬套筒、热轧辊孔型等堆焊
3	钴基堆焊焊丝	HS113	—	2.5～3.3	≤1.0	0.4～2.0	27～33	15～19	≤2.0	—	—	余量	55～60	牙轮钻头轴承、锅炉的旋转叶片、螺旋送料器、粉碎机刃口的堆焊
4	钴基堆焊焊丝	HS113G	—	3.20～3.55	≤1.0	0.5～1.1	24～28	12～16	≤2.5	—	—	余量	≥54	泵的套筒和旋转密封环、磨损面板、轴承套筒、螺旋送料机、高温热轧辊、油田钻头堆焊
5	钴基堆焊焊丝	HS113Ni	—	1.5～2.0	—	0.9～1.3	24～27	11.5～13	0.85～1.35	21～24	—	余量	37～40	耐气蚀、耐腐蚀要求较高的内燃机气门、排气阀的堆焊
6	钴基堆焊焊丝	HS114	RCoCr-C	2.4～3.0	≤1.0	≤2.0	27.0～33.0	11.0～14.0	≤2.0	—	—	余量	≥52	牙轮钻头轴承、锅炉的旋转叶片、粉碎机刀口、螺旋送料机等的堆焊
7	钴基堆焊焊丝	HS115	—	0.15～0.35	—	—	25.5～29.0	—	—	1.75～3.25	5.0～6.0	余量	≥27	液体阀门阀座、水轮机叶片、铸模和挤压模及各种热模具堆焊
8	钴基堆焊焊丝	HS116	—	0.70～1.20	≤0.5	≤1.0	30.0～34.0	12.5～15.5	≤1.0	—	—	余量	46～50	铜基合金和铝合金的热压模、热挤压模及塑料、造纸，化学工业中耐蚀、耐磨部件的堆焊
9	钴基堆焊焊丝	HS117	—	2.30～2.65	≤0.5	≤1.0	31.0～34.0	16.0～18.0	—	≤3.0	—	余量	≥53	泵的套筒和旋转密封环、磨损面板，轴承套筒及无心磨床的工件架等的堆焊

表 6.3-56 钴基合金堆焊焊条的成分、硬度与用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	相当于 AWS/JIS	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊层硬度 HRC	用途
					C	Cr	W	Mn	Si	Fe	Co	其他元素总量		
1	钴基堆焊焊条	D802	EDCoCr-A-03	ECoCr-A DF-CoCrA	0.70～1.40	25.00～32.00	3.00～6.00	≤2.00	≤2.00	≤5.00	余量	≤4.00	≥40	高温高压阀门、热剪切、刃堆焊
2	钴基堆焊焊条	D812	EDCoC-B-03	ECoCr-B DF-CoCrB	1.00～1.70	25.00～32.00	17.00～10.00	≤2.00	≤2.00	≤5.00	余量	≤4.00	≥44	高温高压阀门、高压泵的轴套筒、内衬套筒、化纤设备的斩、刃口堆焊
3	钴基堆焊焊条	D822	EDCoCr-C-03	ECoCr-C DF-CoCrC	1.75～3.0	25.00～33.0	11.00～19.00	≤2.00	≤2.00	≤5.00	余量	≤4.00	≥53	牙轮钻头轴承、锅炉旋转叶轮、粉碎机刃口、螺旋送料机等磨损部件堆焊
4	钴基堆焊焊条	D842	EDCoCr-D-03	DF-CoCrD	0.20～0.50	23.00～32.00	≤9.50	≤2.00	≤2.00	≤5.00	余量	≤7.00	28～35	热锻模、阀门密封面堆焊



表 6.3-57 等离子喷焊用钴基合金粉末的成分硬度与用途

序号	名称	牌号	相当于JB	堆焊层化学成分（质量分数）/%							粉末熔化温度/℃	喷焊层硬度/HRC	用途
				C	Cr	Si	W	B	Fe	Co			
1	钴基合金粉末	F221	F22-45	0.5～1.0	24～28	1.0～3.0	4.0～6.0	0.5～1.0	≤5.0	余量	≈1 200	40～45	高温高压阀门的密封面、热剪切刃口等离子喷焊
2	钴基合金粉末	F221A	—	0.6～1.0	26～32	1.5～3.0	4.0～6.0	—	≤5.0	余量	≈1 200	40～45	高温高压阀门密封面等离子喷焊
3	钴基合金粉末	F222	—	0.5～1.0	19～23	1.0～3.0	7.0～9.0	1.5～2.0	≤5.0	余量	≈1 100	48～54	热剪刀片、内燃机阀头、排气阀密封面等离子喷焊
4	钴基合金粉末	F222A	F21-52	0.3～0.5	19～23	1.0～3.0	4.0～6.0	1.8～2.5	≤5.0	余量	≈1 150	48～55	内燃机阀头或凹轮，重压泵封口圈、轧钢机导轨等离子喷焊
5	钴基合金粉末	F223	—	0.7～1.3	18～20	1.0～3.0	7.0～9.5	1.2～1.7	≤4	余 Ni 11～15	≈1 100	35～45	高温高压阀门密封面的等离子喷焊
6	钴基合金粉末	F224	—	1.3～1.8	19～23	1.0～3.0	13.0～17.0	2.5～3.5	≤5	余量	≈1 100	≥55	受强烈磨损，冲蚀的高温高压阀门，密封环的等离子喷焊

表 6.3-58 国产钴基喷焊粉末主要牌号

生产厂	北京钢铁研究总院	上海冶炼厂	上海有色焊材分厂	湖南冶金材料研究所	泰兴合金粉末厂	天津机械涂层研究所	上海司太立有限公司	丹东焊条线材厂	硬度 HRC
牌号	G-Co-13	G212	SH·F203	FCo-05	Co42A	Co-01A	Stellitel	F201	<50
	G-Co-15	G211	SH·F202	FCo-06	Co50	Co-06H	—	F204A	>50

表 6.3-59 钴基合金焊丝堆焊金属的高温硬度

序号	牌号	堆焊方法	高温硬度 HV							
			427℃	500℃	538℃	600℃	649℃	700℃	760℃	800℃
1	HS111	1	—	365	—	310	—	274	—	250
2	HS112	1	—	410	—	390	—	360	—	295
3	HS113	1	—	623	—	550	—	485	—	320
4	HS113 G	1	475	—	440	—	380	—	260	—
		2	510	—	465	—	390	—	230	—
5	HS113 Ni	2	275	—	265	—	250	—	195	—
6	HS114	1	—	623	—	530	—	485	—	320
7	HS115	2	130	—	135	—	140	—	110	—
8	HS116	2	475	—	430	—	370	—	290	—
9	HS117	2	528	—	435	—	355	—	248	—

注：堆焊方法 1 为氧乙炔焰堆焊，2 为钨极氩弧堆焊。

3.2 钴基堆焊合金的堆焊工艺

钴基堆焊合金的价格较高，堆焊这类材料时，为节约材料，必须选择稀释率较低的堆焊方法，如氧乙炔火焰堆焊、粉末等离子弧堆焊，近年来激光堆焊、聚焦光束堆焊、真空熔结方法也受到重视。如果工件尺寸较大，焊条电弧堆焊也是可以选择的方法。

氧乙炔火焰堆焊方法所获得的涂层或堆焊层几乎不被母材稀释，堆焊层质量很好。经常用于堆焊碳含量较低的 CoCr-A 合金。一般选择 3～4 倍乙炔过剩焰，一方面可以获得还原性气氛，对堆焊熔池产生良好的保护，另一方面还可使堆焊母材表面的碳含量增加，致使母材表面熔点降低，有利于堆焊金属在母材表面的润湿和熔合，从而改善堆焊工艺性。如果堆焊件的尺寸较大，必须对其进行预热到 430℃以上，预热时宜选择中性焰，为了防止开裂堆焊后还应当缓慢冷却。



焊条电弧堆焊的稀释率较大，堆焊金属的碳含量降低，母材中的合金组元也会混进来，严重改变堆焊合金的化学成分，对堆焊金属的性能带来不利影响。这种堆焊方法适合于要求高耐磨性的服役零件的堆焊。焊前应当将焊条在 150℃下烘干 1h，采用直流反接的小电流短弧堆焊，根据堆焊件的尺寸可在 300～600℃范围内选择预热温度，焊后在 600～700℃下保温 1h 缓冷，或者焊后将堆焊件立即放到干燥和预热过的砂箱或草灰中缓冷，以防止开裂。钴基堆焊合金的焊条电弧堆焊采用的电流值见表 6.3-60。

表 6.3-60　钴基合金焊条堆焊电流值

焊条直径/mm	4	5	6
电流/A	120～160	140～190	150～210

粉末等离子弧堆焊可以获得较焊条电弧堆焊低的稀释率。堆焊前要求严格清理工件表面的氧化物和油污，适当控制堆焊工艺可以获得满意的稀释率。大工件堆焊前要预热，堆焊后也应缓冷。粉末等离子弧堆焊工艺参数的选择可以参考表 6.3-45。

聚焦光束和激光都属于平静热源，对堆焊熔池没有机械力作用，可以获得低稀释率的堆焊层。由于自动送粉堆焊时的粉末利用率较低，对于昂贵的钴基合金来说，这种堆焊方法不宜大量采用，但采用粉末预置然后激光重熔获得堆焊层的所谓两步法还是非常有前景的。

3.3　钴基堆焊合金的应用

钴基堆焊金属加工后表面光滑，具有高的抗擦伤能力和低的摩擦系数，因此特别适合用于金属间磨损零件的堆焊，另外这类堆焊金属具有较高的抗氧化性、耐腐蚀性和耐热性能，所以在高温腐蚀和高温磨损工况下宜选用钴基堆焊材料。但由于钴基堆焊材料的价格高，因此应当尽量选择能替代它的铁基或镍基堆焊材料。

CoCr-A 类合金的硬度较低，可以用硬质合金刀具进行加工，容易变形，开裂前允许一定的塑性变形，常用于内燃机排气阀的表面堆焊。而碳含量较高的 CoCr-B 和 CoCr-C 型合金的脆性大，受冲击时的开裂倾向大，一般用在要求较高硬度和磨料磨损条件下服役零件的堆焊。

钴基堆焊合金的应用见表 6.3-55～表 6.3-57。

4　铜基堆焊合金

4.1　铜基堆焊合金分类及其应用

铜基合金分别具有较好的耐大气、海水和各种酸碱溶液的腐蚀、耐气蚀及耐黏着磨损性能，但易受硫化物和氨盐的腐蚀，抗磨料磨损性能不好，故不适合于在高应力磨料磨损的工况下服役零件的堆焊。铜及铜合金受核辐射不会变成放射性材料，所以在核工业中应用较多。主要用于制造要求耐腐蚀、耐气蚀和抗金属间摩擦磨损的以铁基材料为母材的双金属零件或修复磨损的零件。

常用的铜基堆焊合金有青铜，包括铝青铜、锡青铜和硅青铜等，有时也用黄铜、白铜和纯铜进行堆焊。铜基合金堆焊材料有焊条、焊丝和堆焊用带极。常用铜基堆焊材料的成分、硬度及其用途见表 6.3-61～表 6.3-63。

铝青铜的强度较高、耐腐蚀、耐金属间摩擦磨损性能良好，常用于堆焊轴承、齿轮、蜗轮，以及耐海水、弱酸、弱碱腐蚀零件，如水泵、阀门、船舶螺旋桨等。铝青铜中加入适量的铁可以细化晶粒、提高强度和促使再结晶，含约 5% Fe 的青铜合金可以用于堆焊冲压软钢和不锈钢的冲模和冲头，也可以用于海水中工作的零件、水轮机转子耐气蚀零件等。

锡青铜具有一定的强度，塑性很好，能承受较大的冲击载荷，减摩性优良，常用于堆焊轴承、轴瓦、蜗轮、低压阀门及船用螺旋桨等。

硅青铜的力学性能较好、冲击韧度较高、耐腐蚀性很高，但减摩性不好，适用于化工机械、管道等内衬的堆焊。

黄铜堆焊合金的耐腐蚀性差一些、冲击韧度低，价格便宜。常用于堆焊低压阀门等。

白铜合金具有良好的耐腐蚀性和耐热性能，在海水、苛性碱、有机酸中很稳定。适合于堆焊海水管道、冷凝器和热交换器等零件。

表 6.3-61　铜及铜合金电焊条的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%									堆焊金属硬度 HRC	用途
				Sn	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Cu	P	其他		
1	纯铜电焊条	T107	ECu	—	≤0.5	≤3.0	Fe + Al + Zn + Ni≤0.50			>95.0	≤0.30	Pb ≤0.02	—	耐海水腐蚀的碳钢零件堆焊
2	纯铜电焊条	GR1Cu1		0.8	—	2.5	—	—	—	余量	—	—	50	耐海水腐蚀的碳钢零件堆焊
3	硅青铜电焊条	T207	ECuSi-B	—	2.5～4.0	≤3.0	Al + Ni + Zn≤0.50			>92.0	≤0.30	Pb ≤0.02	110～130HV	化工机械管道等内衬堆焊
4	磷青钢电焊条	T227	ECuSn-B	7.0～9.0	Si + Mn + Fe + Al + Ni + Zn≤0.50					余量	≤0.30	Pb ≤0.02	—	磷青铜轴衬、船舶推进器叶片堆焊
5	锡青铜电焊条	GRICu3		6	—	—	—	—	3.5	余量	—	—	100	钢和灰铸铁堆焊
6	锡青铜电焊条	GRICu12		12	—	—	—	—	—	余量	—	—	120	钢和灰铸铁堆焊
7	铝青铜电焊条	T237	ECuA1-C	—	≤1.0	≤2.0	6.5～10.0	≤1.5	≤0.5	余量	P + Zn ≤0.5	Pb ≤0.02	—	水泵、气缸及船舶螺旋桨的堆焊



续表 6.3-61

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%									堆焊金属硬度 HRC	用途
				Sn	Si	Mn	Al	Fe	Ni	Cu	P	其他		
8	铝青铜电焊条	GRICu6		—	—	—	7.5	3.5	4.5	余量	—	—	150	螺旋桨堆焊
9	铝青铜电焊条	GRICu7		—	—	4.5	7.5	2.3	5	余量	—	—	150	螺旋桨堆焊
10	铝青铜电焊条	GRICu8		—	—	12	6.5	2.0	2	余量	—	—	200	螺旋桨堆焊
11	白铜电焊条	GRICu9		—	—	1.5	—	1.0	30	余量	—	Ti0.2	350	用于在钢上堆焊
12	铜镍电焊条	T307	ECuNi-B	—	≤0.5	≤2.5	—	≤2.5	29.0～33.0	余量	≤0.02	Ti≤0.5	—	12Ni3CrMoV（相当于 HY80）钢衬里堆焊

表 6.3-62 铜及铜合金堆焊焊丝的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%									堆焊金属硬度 HBS	用途
				Sn	Si	Mn	Ni	Fe	Al	P	Zn	Cu		
1	纯铜焊丝	HS-201	HSCu	≤1.0	≤0.5	≤0.5	Pb≤0.02	—	≤0.01	≤0.15	—	≥98.0	—	低压阀门密封面堆焊
2	黄铜焊丝	HS221	HSCuZn-3	0.8～1.2	0.15～0.35	—	—	—	—	—	余量	59～61	90	低压阀门密封面堆焊
3	黄铜焊丝	HS-222	HSCuZn-2	0.8～1.1	0.04～0.15	0.01～0.50	—	0.25～1.20	—	—	余量	56～60	—	轴承和抗腐蚀表面堆焊
4	黄铜焊丝	CuZnB		0.75～1.10	0.04～0.15	—	0.2～0.8	0.25～1.25	—	—	余量	56～60	95	轴承和抗腐蚀表面堆焊
5	黄铜焊丝	CuZnD		—	0.04～0.15	—	9～11	—	—	—	余量	46～50	100	轴承和抗腐蚀表面堆焊
6	硅青铜焊丝	HS211	相当AWSER CuSi-A	—	2.8～4.0	0.5～1.5	—	—	—	—	—	余量	—	机车车辆，重型机器摩擦面的堆焊
7	锡青铜焊丝	CuSnA		4～6	—	—	—	—	—	0.10～0.35	—	余量	70	轴承及抗腐蚀表面堆焊
8	锡青铜焊丝	CuSnC		7～9	—	—	—	—	—	0.05～0.35	—	余量	90	轴承及抗腐蚀表面堆焊
9	锡青铜焊丝	CuSnD		9～11	—	—	—	—	—	0.10～0.30	—	余量	90	轴承表面堆焊
10	锡青铜焊丝	CuSnE		5～7	—	—	Pb14～18	—	—	0.3～0.5	—	余量	50	轴承表面堆焊
11	铝青铜焊丝	CuAlA-1		—	—	—	—	—	6～9	—	—	余量	125	抗腐蚀表面堆焊
12	铝青铜焊丝	CuAlA-2		—	—	—	—	<1.5	9～11	—	—	余量	150	轴承及抗腐蚀表面堆焊
13	铝青铜焊丝	CuAlB		—	—	—	—	3～4.25	10.25～11.75	—	—	余量	160	轴承及抗气蚀堆焊
14	铝青铜焊丝	CuAlC		—	—	—	3～5	12～13	—	—	余量	200	轴承及抗气蚀堆焊	
15	铝青铜焊丝	CuAlD		—	—	—	—	3～5	13～14	—	—	余量	250	轴承表面堆焊



续表 6.3-62

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%									堆焊金属硬度 HBS	用途
				Sn	Si	Mn	Ni	Fe	Al	P	Zn	Cu		
16	铝青铜焊丝	CuAlE		—	—	—	—	3～5	14～15	—	—	余量	300	轴承表面堆焊
17	铝镍青铜焊丝	—		—	—	0.6～3.5	4～5.5	3～5	8.5～9.5	—	—	余量	187	耐磨蚀及耐腐蚀表面堆焊
18	铝锰镍青铜焊丝	—		—	—	11～14	1.5～3.0	2～4	7～8	—	—	余量	185	耐磨蚀及耐腐蚀表面堆焊
19	白铜焊丝	—		—	—	0.8	30	0.6	—	—	Ti0.3	余量	—	钢上堆焊

表 6.3-63　铜及铜合金堆焊用带极及粉末的成分及用途

序号	名称	牌号	带极及粉末的化学成分（质量分数）/%								用途
			C	Sn	Mn	St	P	Fe	Ni	Cu	
1	纯铜带极 *	ST-2	—	1.0	0.40	0.30	0.08	—	—	98	止推轴承瓦的过渡层堆焊
2	白铜带极 *	B-30	<0.05	—	0.52	<0.15	<0.006	0.49	31.8	余量	耐海水腐蚀的船舶冷凝器管板堆焊
3	锡磷青铜粉末	F422	—	9.0～11.0	—	—	0.10～0.50	—	—	余量	轴及轴承的等离子堆焊

带 * 号数据取自孙敦武等《铜镍合金 B30 带极埋弧自动堆焊研究》，1970.1

4.2　铜基堆焊合金的堆焊工艺

堆焊工艺对铜合金堆焊金属的性能影响极大。由于铜与铁具有液相分离现象，加上铁的密度低于铜，在钢铁材料上堆焊铜合金时，铁很容易混入堆焊金属中并独立分布在堆焊层中，使堆焊层硬化。为了减少铁的混入量，往往要取堆焊层厚度 6 mm 以上的部分作为工作层。氧乙炔火焰和 TIG 堆焊比较好，焊条电弧堆焊和 TIG 堆焊时电流要尽量小一些。MIG 堆焊适合于大面积修补，而 TIG 堆焊适合于小的修补。

铜基合金堆焊时一般不需要预热，如果因堆焊件的厚度较大导致熔合不良时，可以预热到 200℃左右。为了获得致密无气孔的堆焊层，焊前应仔细清理堆焊表面的油污及锈。堆焊用焊条在使用前要在 200～300℃烘干 1 h，堆焊焊丝的表面也应当作适当清理。焊条堆焊的焊条多为低氢型，一般采用直流反接，堆焊工艺参数见表 6.3-64。用带极埋弧在钢上堆焊铜基合金时，焊前也不需要预热，堆焊工艺参数见表 6.3-65。

纯铜的堆焊尽量采用能量集中的热源，如丝极或带极埋弧堆焊和 MIG、TIG 填丝堆焊。必要时还要将母材预热到 400℃左右，否则可能产生熔合不良缺陷。纯铜的 MIG 堆焊工艺参数见表 6.3-66。

铝青铜合金宜采用 TIG 填丝堆焊、MIG 堆焊和焊条电弧堆焊，不能采用氧乙炔火焰堆焊。要采用较小的线能量，以防止熔合区在高温的停留时间过长，否则容易引起熔合线附近钢母材上出现渗铜裂纹（液化裂纹）。各种青铜合金的 MIG 堆焊经常采用直径为 1.6 mm 的焊丝，此时焊接电流多采用 280 A 左右，电弧电压保持在 25～28 V 范围内，采用 Ar 作保护气体，流量选 850 L/h 左右。

黄铜堆焊时的主要问题是存在锌的蒸发，为此必须采用热源温度相对较低的氧乙炔火焰堆焊。

B30 白铜合金堆焊时，如果堆焊金属中的铁含量高于 5%，则会引发裂纹产生。为此，通常先堆焊一层纯镍或蒙乃尔合金作过渡层，堆焊方法宜选用带极埋弧堆焊。

表 6.3-64　铜基合金焊条电弧堆焊工艺参数

焊条直径 / mm \ 名称	堆焊电流/A				
	纯铜焊条	锡青铜焊条	硅青铜及铝青铜焊条	铜镍焊条	白铜焊条
3.2	120～140	110～130	90～130	95～120	90～100
4.0	150～170	150～170	110～160	120～150	120～130
5.0	180～200	170～200	150～200	150～180	—

表 6.3-65　带极堆焊工艺参数

带极名称	尺寸 /mm	堆焊电流 /A	电弧电压 /V	堆焊速度 /m·h⁻¹	带极干伸长 /mm	配用焊剂
纯铜带极	0.4×60	700～800	40	10～11	45	HJ431
B30 带极	0.5×60	550～600	32～35	10～11	55～60	—

注：数据取自孙敦武等《铜镍合金 B30 带极埋弧自动堆焊研究》，1970.1。



表 6.3-66　纯铜的 MIG 堆焊工艺参数

纯铜丝直径 /mm	堆焊电流 /A	电弧电压 /V	保护气	保护气流量 /L·h⁻¹
1.2	200～300	30～34	Ar	850
1.6	250～350	30～36	Ar	850

5　复合堆焊合金

碳化钨是复合堆焊合金（硬质合金）中用得数量最多得一种重要成分。堆焊用的碳化钨有两类，一类是铸造碳化钨，另一类是以钴或镍为粘结金属的烧结碳化钨。两类碳化钨的特点及堆焊后性能见表 6.3-67。铸造碳化钨含碳3.7%～4.0%、钨95%～96%，它是 $WC-W_2C$ 的混合物。这类合金硬度高，耐磨性能好，但脆性大，易在工作过程中从堆焊层中碎裂并脱落。如果成分中加入钴（5%～15%）其熔点可降低，韧性可增加。烧结碳化钨型硬质合金绝大多数是用钴为粘结金属，牌号为 YG-X（YG 后面的数字代表钴的百分比含量），随钴的百分比含量的提高，硬质合金的硬度下降，韧性提高。此外，碳化钨晶粒越细其耐磨性就越高。各种碳化钨及其合金的物理力学性能见表 6.3-68。

表 6.3-67　铸造碳化钨与烧结碳化钨的特点及堆焊后的性能

项目	铸造碳化钨		烧结碳化钨	
	不规则粒状	球状	不规则粒状	球状
化学组成	$WC+W_2C$	$WC+W_2C$	WC+Co	WC+Co
制造方法	熔炼、浇注后破碎	熔炼后离心法制球	混合、压块、烧结后破碎	混合、制球、烧结
韧性	很脆	脆	低钴型较脆、高钴型较韧	低钴型较脆、高钴型较韧
耐磨料磨损性	优良	优良	优良	优良
硬度 HRA			89～91	86.5～91
高温抗氧化性	差	差	好	好
堆焊时被铁溶解的程度	较轻	较重	较严重	较严重
供货状态	①②③④⑤	①②⑤	①⑤⑥	①②⑤⑥

① 直接用容器散装供货，供胶焊和炉中钎接堆焊使用。
② 装入铁皮管中供货，供气焊用。
③ 装入铁皮管中并压敷一层药皮供货，供电弧焊用。
④ 混入药皮中，与低碳钢芯组成电焊条供货，供电弧焊用。
⑤ 与铁基、镍基、钴基堆焊合金粉末混合后装入容器散装供货，供粉末等离子堆焊用和氧乙炔喷溶用。
⑥ 与铜基合金一起烧结成条状复合材料堆焊焊条供货，供氧乙炔焰堆焊用，牌号 YD-XX。

表 6.3-68　各种碳化钨及其合金的物理力学性能

物理力学性能	WC	W_2C	$WC+W_2C$（共晶）	YG3	YG6	YG8	YG11C
硬度 HRA	93～93.7	90～91	—	91	89.5	89	86.5
抗压强度/MPa	1 560～1 620	—	—	—	—	—	—
抗弯强度/MPa	—	—	—	1 200	1 450	1 500	2 100
显微硬度/Hm	1 830	3 000	2 500～3 000	—	1 550	1 450	1 300
熔点/℃	2 600	2 850	—	—	—	—	—
密度/$g\cdot cm^{-3}$	15.7	17.15	—	15～15.3	14.6～15.0	14.5～14.9	14.0～14.4

5.1　复合堆焊合金的成分与牌号

碳化钨堆焊金属实质上是含有碳化钨硬质颗粒和较软胎体金属的复合材料堆焊层。基体金属可以是铁基合金（含碳钢、合金钢）、镍基合金、钴基合金和铜基合金。这种复合材料在磨料磨损的工况条件下，基体金属优先被割削，从而使硬质颗粒在表面上稍有凸起。如果工作表面允许在磨损过程中存在一定的不平度，则碳化钨的切削作用使这类堆焊金属成为耐磨料磨损性能最佳的材料。如果所选的基体足够强韧或所选碳化钨为烧结型，则堆焊层同时可抗轻度或中度冲击。抗冲击能力还和碳化钨颗粒大小和分布有关。但重度的冲击必须避免。不同的基体金属还使得堆焊金属具有不同程度高温抗氧化性和抗腐蚀性能。碳化钨堆焊材料的组分见表 6.3-69～表 6.3-71。

管装粒状铸造碳化钨焊条，是由不同粒度［250～150 μm（8～100 目）］的 $WC-W_2C$ 颗粒装在钢管中。碳化钨和钢管的重量比为 60:40。多用氧乙炔焰堆焊。氧乙炔焰堆焊时，碳化钨熔解少，而且碳化焰有渗碳作用。碳化钨分布易控制，因而耐磨性好。也可用弧焊，电弧堆焊后基体变成含有碳和钨的工具钢，最高硬度可达 65HRC。它对未熔化的碳化钨颗粒具有很好的支撑作用。它的热硬度也和碳化钨熔解多少有关，基体中含钨多则抗热性好，但由于碳化钨颗粒易氧化，工作温度不能超过 650℃。用碳化钨电焊条堆焊时，大多数碳化钨熔解，只有少量沉淀在熔池底部。加上母材的熔化和稀释作用，堆焊层成为被钨合金化了的铸铁，因而硬度很高。但抗磨料磨损性能比氧乙炔焰堆焊的碳化钨堆焊层有所下降。由于弧焊方法生产率高，在挖掘、运土设备的堆焊中常用。YD 型硬质合金（烧结型）复合材料堆焊焊条，以铜基合金作基体材料，宜采用氧乙炔焰堆焊。不论哪种方法堆焊的碳化钨堆焊层都不能机加工，磨削也很困难。



表 6.3-69　管装粒状铸造碳化钨焊条及药芯焊丝的组分及用途

序号	牌号	粒度/mm	钢管尺寸/mm		装入的铸造碳化钨与钢管的质量比/%		用途
			直径	长度	铸造碳化钨	钢管	
1	YZ20～30g[①] 管装焊条	-0.900～+0.595[②]	7	390±0.5	60～70	40～30	铣齿牙轮钻头齿面、钻井用扶正器
2	YZ30～40g 管装焊条	-0.595～+0.450	6	390±0.5	60～70	40～30	铣齿牙轮钻头齿面、钻井用扶正器、吸尘风机叶片、饲料粉碎机锤片
3	YZ40～60g 管装焊条	-0.450～+0.280	5	390±0.5	60～70	40～30	铣齿牙轮钻头齿面、钻井用扶正器、吸尘风机叶片、饲料粉碎机锤片、糖厂蔗刀、甘蔗压榨辊、辊身、辊齿
4	YZ60～80g 管装焊条	-0.280～+0.180	4	390±0.5	60～70	40～30	糖厂蔗刀
5	HSY710 药芯焊丝	—	焊丝直径/mm		4.0～60	碳钢余量	工具头部、挖泥机叶片、螺旋推进器、输送机螺旋片、刮研机叶片、压榨机等

① g 表示颗粒状；
② -0.900～+0.595，表示颗粒能通过 0.900 mm 筛孔，不能通过 0.595 mm 筛孔。

表 6.3-70　YD 型硬质合金（烧结型）复合材料堆焊焊条牌号、规格及用途

序号	牌号	烧结碳化钨尺寸/mm	基体金属材料	硬质合金颗粒硬度/HRA	外涂钎剂颜色	用途
1	YD-9.5	6.5～9.5	铜基合金	89～91	深绿	石油工具铣削、磨削、水力割刀刮刀片等堆焊
2	YD-8	6.5～8	铜基合金	89～91	深蓝	铣削、磨削、水力割刀刮刀片、刨煤机刨刀等堆焊
3	YD-6.5	5～6.5	铜基合金	89～91	红	铣削、磨削、刨煤机刨刀、打桩钻头、螺旋钻头、筑路机刀头等堆焊
4	YD-5	3～5	铜基合金	89～91	黄	铣削、磨削、套铣削、取芯钻头、打桩钻头铲斗斗齿、铣槽扩孔器、高炉送料溜板、筑路机刀头等堆焊
5	YD-3	2～3	铜基合金	89～91	粉红	钻井用稳定器、钻杆耐磨带、犁铧、钻杆接头、饲料粉碎机锤片等堆焊
6	YD-10 目	-2.00～+1.00	铜基合金	89～91	浅绿	钻井用稳定器、钻杆耐磨带、犁铧、钻杆接头、饲料粉碎机锤片等堆焊
7	YD-18 目	-1.00～+0.595	铜基合金	89～91	浅蓝	钻杆耐磨带、塑料橡胶与皮革的挫磨工具等耐磨层堆焊
8	YD-30 目	-0.595～+0.355	铜基合金	89～91	浅黄	橡胶及皮革的挫磨工具等耐磨层堆焊

注：YD 型焊条尚未纳入标准，由哈尔滨焊接所研制并批量生产。

表 6.3-71　碳化钨堆焊用电焊条的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
				C	W	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	其他元素总量		
1	碳钢芯碳化钨电焊条	D707	EDW-A-15	1.50～3.00	40.00～50.00		≤2.00		≤4.00			≥60	混凝土搅拌叶片、挖泥机叶片、推土机、泵浦叶片、高速混砂箱



续表 6.3-71

序号	名称		牌号	国标型号（GB）	堆焊金属化学成分（质量分数）/%								堆焊金属硬度 HRC	用途
					C	W	Cr	Mn	Ni	St	Mo	其他元素总量		
2	纯镍芯碳化钨电焊条		D707Ni		WC≈55				余量			5.00～10.00	≥45	高炉钟斗、烧结扒齿等
3	管装碳化钨芯电焊条	有缝	D717	EDW-B-15	1.50～4.00	50.00～70.00	≤3.00	≤3.00	≤3.00	≤4.00	≤7.00	≤3.00	≥60	三牙轮钻头爪尖，混凝土搅拌叶片，风机叶片，强力采煤滚筒，榨糖机轧辊
		无缝	D717A											

注：堆焊金属化学成分余量为 Fe。

5.2 复合堆焊合金的应用

碳化钨复合材料堆焊在石油钻井及修井设备工具中应用较普遍，其他许多行业如冶金、矿山及煤炭开采、土建施工、建材、制糖、发电等部门中也得到愈来愈广泛的应用。具体应用见表 6.3-69～表 6.3-71。

铸造碳化钨和烧结型碳化钨相比，前者硬度高，但质脆，且以铁基金属作为胎体材料。堆焊层易产生裂纹，合金颗粒在工作中也易崩裂脱落。故在石油钻井、修井及打捞工具等的堆焊中已开始被烧结型碳化钨颗粒和以铜基合金（或镍基合金）做胎体材料的 YD 型焊条所取代。

5.3 复合堆焊合金的堆焊工艺

（1）管装粒状铸造碳化钨焊条的氧乙炔焰手工堆焊工艺

堆焊件表面应先清理干净。堆焊火焰一般用中性焰，但在已堆焊过这种合金且碳化钨尚未完全磨掉的工件上重新堆焊时，则采用弱碳化焰。在堆焊过程中焰心与被堆焊工件表面的距离，宜保持为 2～3 mm。操作中避免堆焊熔池温度过高和停留时间过长，以防止堆焊层产生气孔、过烧或剥落等缺陷。堆焊质量良好的主要标志是熔深很浅和碳化钨颗粒的棱角没有被过多熔化。根据经验，堆焊层表面颜色为暗灰色，则说明质量较好。如呈蓝紫色，则说明熔池温度过高。焊后宜缓慢冷却，防止产生裂纹。另外堆焊层不宜过厚，以免焊层剥落，一般以 0.75～1.5 mm 为宜。

（2）铸造碳化钨颗粒胶焊法堆焊工艺

碳化钨颗粒还可以用“胶焊法”堆焊到钢制零件的表面，例如铣齿型牙轮钻头的齿面堆焊。其工艺是先用水玻璃把铸造碳化钨颗粒粘在齿面上，然后用氧乙炔焰加热，使基体表面熔化，碳化钨颗粒即沉积于齿面上。

（3）YD 型硬质合金（烧结型碳化钨）堆焊焊条的堆焊工艺

该焊条各种规格见表 6.3-70。采用氧乙炔焰进行堆焊。使用的气焊焊嘴应比普通气焊碳钢所用的稍大。火焰应调成中性或稍偏碳化焰。被堆焊件的表面要事先清理使之露出金属光泽。工件要放在平焊位置上。为此可使用适当的胎具。为控制堆焊层厚度，可利用限厚块。把工件预热到适当温度时，即可在待堆焊表面上涂一层专用熔剂。其牌号为 YD-R（与 YD 硬质合金焊条一起配套供货），待熔剂布满堆焊表面呈透明液体状态时，即可堆焊打底焊层（打底焊条 YD-D 也与 YD 硬质合金焊条一起配套供货），打底层厚约 1 mm 左右。然后堆焊 YD 硬质合金焊条。火焰对准 YD 焊条的端头加热，注意不可使焰心尖端接触到合金颗粒和工件表面，保持其间距离 25 mm 左右，以防过热。当焊条中基体金属熔化并滴在工件表面，随之硬质合金颗粒也一同落下，此时应注意把颗粒排列齐整、紧密。堆焊层厚度按设计要求控制，最厚可堆焊 30～40 mm。当堆焊面积较大时，可分段进行，一次可堆面积 250 mm^2 左右。工件堆焊完后，应放在不通风的地方，或用石棉灰埋上，缓慢冷却。

采用该焊条的工件可多次修复堆焊，且不必把原来剩余的堆焊层清除掉，只要把表面上的泥污清洗并用钢丝刷或手砂轮把表面刷磨干净，即可按上述工艺方法进行堆焊。

堆焊操作方法正确，可获得满意的堆焊层。其标志是堆焊层表面呈发亮的金黄色，堆焊层中基体合金（铜基合金）与基体金属（通常是中碳低合金钢）结合良好，合金颗粒排列紧密、均匀、牢固地焊嵌在基体金属里。过热或过烧的标志是堆焊层中基体金属发红，合金颗粒表面焦黑，其后果是堆焊层性能变坏，使用寿命下降。加热不足的标志是堆焊层基体金属呈无光泽的银灰色，基体合金与基体金属结合不良，使用时堆焊层有成片脱落的危险。

6 自熔性合金粉末喷熔

喷熔用的自熔性合金粉末具备一系列特点，其中主要是：第一、较低的熔点。重熔时喷涂在母材表面的合金粉末层熔化，而母材保持不熔；第二、良好的自熔剂性。由于自熔性合金粉末中的硼、硅与氧亲和力强，因而在重熔过程中优先与合金粉末中的氧、工件表面的氧化物一起形成低熔点的硼硅酸盐熔渣并覆盖于表面，使液态金属得到保护；第三、对母材有良好的润湿性。从而与母材形成冶金结合，并在母材表面铺展开，使喷熔层具有平整而光滑的表面成形。

6.1 喷熔用自熔性合金粉末的成分与牌号

喷熔用的自熔性合金粉末可分为镍基、钴基、铁基及含碳化钨自熔性合金等四种系列。

镍硼硅系列自熔合金，喷熔层硬度不高，韧性好。耐急冷急热，在 600℃时仍具有良好的耐磨性和耐腐蚀性。该合金中硼及硅起强化固溶体的作用，硼化镍等硬质相起弥散硬化作用。

镍铬硼硅系列自熔合金中铬溶于镍中，起固溶强化作用，形成了稳定的 Ni-Cr 固溶体，并提高了喷熔层的抗氧化、耐热、耐腐蚀和耐磨性能。这类合金中除了含有硼化镍外，还含有高硬度的硼化铬（如 CrB）和碳化铬（如 $Cr_{23}C_6$、Cr_7C_3）；碳含量高时还可能含有碳化硼。

钴基自熔性合金中的铬与钴形成稳定的固溶体，铬有强



化和提高抗氧化性作用。钨提高了喷熔层的热强性和高温硬度，并有时效硬化作用。硼除改善合金自熔性外，还有形成硼化物硬质相作用。此外形成的多种碳化物在固溶体中起沉淀硬化作用。该系列合金比镍基合金有更好的耐热性和抗高温氧化性，800℃时仍保持一定的硬度。有良好的耐磨损、耐腐蚀性能，但价格较贵。

铁基自熔性合金粉末多为奥氏体不锈钢型，为保持良好的自熔性，该类合金的镍含量必须保持在28%以上，价格比镍基合金稍低些。该系列合金喷熔层有较好的耐磨性，有一定的耐热、耐蚀性能。

含碳化钨自熔性合金粉末是由喷熔用的镍基、钴基或铁基自熔性合金粉末与一定比例的铸造碳化钨或烧结碳化钨颗粒组成。含碳化钨自熔合金粉末的喷熔层具有十分优良的耐磨料磨损性能。

各种喷熔用自熔性合金粉末的成分与喷熔层硬度见表6.3-72。

6.2 喷熔用自熔性合金粉末的应用

氧乙炔焰喷熔层的特点是表面光滑平整、厚度薄而且均匀。故常用于要求喷熔层厚度为0.5～2 mm的场合。最薄喷熔层厚度可达0.2 mm左右。个别情况下也可用于要求喷熔层厚度达5 mm的场合。自熔性合金喷熔层的具体应用见表6.3-72。

镍硼硅系自熔合金喷熔层主要用于硬度不允许太高且能耐急冷急热的模具的制造和修复。也可以利用粉末氧乙炔焰喷熔的工艺手段对铸铁、钢、不锈钢工件的裂损处进行修复。

镍铬硼硅系自熔合金喷熔层应用范围很广。除可用于耐高温或者耐磨料磨损和高温抗氧化联合作用的场合外，在海水、中性盐、酸性盐、冷硼酸、10%热硫酸、冷浓氢氟酸中都有良好的耐蚀性能。因此作为耐蚀的保护层得到广泛应用。

钴铬钨硼硅自熔合金喷熔层具有最佳的综合性能。但由于价格昂贵故适用于要求在700℃时仍具有良好耐磨、耐腐蚀性能的场合。

铁基氧乙炔焰喷熔用自熔合金是自熔合金中价格最低、应用相当广的材料。与镍基自熔合金相比，除在工艺性方面稍差之外，在使用性能上相差不大，在很大范围内可取代镍基自熔合金。

喷熔用含碳化钨自熔性合金喷熔层用于耐严重磨料磨损的场合。由于不同牌号合金有不同的基体金属，因此这类硬质合金复合材料喷熔金属还兼有各类基体金属的喷熔工艺性能和使用性能。

6.3 喷熔用自熔性合金粉末的喷熔工艺

自熔性合金粉末氧乙炔焰喷熔分为一步法和二步法。一步法时喷粉与重熔几乎是同时进行的。工件的热输入量较小，焊层表面光滑平整度稍差，也可机械化操作，适于大工件上的小面积或小尺寸零部件的喷熔。主要用于喷熔铜、镍和不锈钢等耐腐蚀的沉积层。二步法时在零件待喷熔的整个面积上先均匀喷粉，达到一定厚度后再重熔。适用于要求表面喷熔层厚度均匀、光滑平整的工件，特别适用于尺寸大的零件和圆柱面的喷熔。主要喷熔钴基、镍基合金。

各种牌号的自熔性合金粉末的喷熔工艺及操作要领基本相同。工艺过程主要包括工件表面清理、预热、喷熔及喷熔后的冷却等。

1）工件表面的清理　可用喷砂、打磨或酸洗等机械或化学方法去除氧化皮，用有机熔剂或碱水脱脂，用烘烤去除水分。有些旧工件表面含油，可用火焰烘烤去除。喷砂法使表面粗糙有利于粉层和工件的结合。

2）预热　预热可除去工件表面潮气，提高粉层在重熔前与工件的结合质量；减少粉层与工件表面的温度差值，避免重熔前粉层与工件脱离。预热温度一般为200～300℃，有时可高达450℃，预热火焰选用中性焰或轻微碳化焰，火焰喷嘴与工件距离应为100～250 mm左右，预热时火焰应不停地来回移动，避免工件表面温度不均。当采用一步法喷熔极小件或薄件时可不预热。

3）一步法喷熔操作　工件经预热并喷薄层预保护粉末涂层后，开始局部加热。当预保护粉层熔化并润湿工件表面时，以喷粉、停止喷粉、重熔、移动、再喷粉的交替动作进行一步法操作。在喷粉时，焰心尖端与工件表面距离一般保持在25 mm左右为宜，熔融时则宜为6～7 mm。可用喷粉的持续时间和移动速度调整喷熔层厚度。可一次喷熔较厚的堆焊层，最厚可达3～5 mm。

4）两步法喷熔操作　工件在预热尚未达到但接近预期温度时，例如150～200℃时，常常在待喷熔表面喷一层厚约0.1～0.2 mm的同一自熔性合金粉末做预保护层，然后继续加热到预热温度。该法的第一步为喷涂，一般情况下喷嘴端部与工件表面距离可选范围为120～250 mm，喷枪的移动速度可以选4～20 m/min，喷嘴中心线每一条移动轨迹的横向间距可选范围为3～12 mm。为提高粉末的沉积率，应控制送粉气流量不得过大，使粉末颗粒在飞逸过程中被加热到塑性状态而沉积于工件表面。采用多次薄层喷涂的办法，每薄层厚度以0.2 mm为宜，这样有利于控制喷熔层的厚度及均匀性。

重熔是将合金粉末涂层加热到液固相温度范围的操作过程，一般借助于重熔枪进行，也可用感应加热法完成。用火焰重熔时，采用中性焰或微碳化焰，但对于钴基自熔合金，宜采用三倍碳化焰。重熔可分为加热到700℃左右和继续加热到熔化两个阶段。前者加热喷嘴与工件表面距离宜选用100～125 mm。后者为35 mm左右。对于大工件加热升温和重熔可分别各用一把枪，或加热用两把枪，重熔用一把枪完成。重熔时随着温度的上升粉末层逐渐变红，由粗糙变为光滑，接着出现象镜子一样光亮的表面并映照出火焰的倒影，这就是通常所谓的镜面反光，这表明重熔温度已达到，如火焰仍不移开，就会逐渐出现细线条，表明浮在表面的熔渣已开裂，喷熔层已接近过熔，有流淌的危险。重熔后，体积收缩率为20%～25%。两步法每喷熔一层的厚度最大为1～1.5 mm。如厚度不足或局部厚度不足，可刷去表面氧化膜和渣，再一次或几次喷涂并重熔。此时的第一步即喷粉也可以在较高温度（如500～700℃）下进行。

5）冷却　母材为奥氏体不锈钢、中碳钢或低碳钢时，喷熔后一般可以在空气中自然冷却，如果是形状复杂或受热不均的大件，宜采用保温缓冷措施。

母材为马氏体不锈钢时，喷熔后应入炉并在700℃保温一段时间后炉冷；母材为高速钢时，则在760℃保温后炉冷；母材为高碳钢时，可在石棉灰或干砂中缓冷。

对于喷熔层硬度较低的自熔性合金，即使母材碳含量高也不一定要求保温缓冷，例如钢轨修复用的自熔合金粉末，火焰喷熔后无须保温和缓冷。

7 堆焊合金的选择

选择堆焊合金是一项较复杂的工作，只有正确选用堆焊合金才能保证发挥其最好的工作性能，同时又能最大限度地节省合金元素。满足使用条件的要求和经济的合理性是主要原则，而工件的材料、批量以及拟采用的堆焊方法也必须考虑。



表 6.3-72　氧乙炔火焰喷熔用自熔合金粉末的成分、硬度及用途

序号	名称	牌号	标准型号	自熔合金粉末的化学成分（质量分数）/%										喷熔层硬度 HRC	粉末熔化温度/℃	用途
				C	Cr	Si	B	W	Fe	Ni	Co	Cu	Mo			
1	镍基	FNi-01		<0.10	—	3.0～4.0	1.0～2.0	—	<1.5	余量	—	—	—	20～30	—	玻璃模具、塑料橡胶模具表面喷熔
2	镍基	FNi-02		<0.10	—	2.8～3.7	1.9～2.6	—	<2.0	余量	—	—	—	30～35	—	玻璃模具、塑料橡胶模具表面喷熔
3	镍基	F101[①]	相当 JBF 11-40	0.30～0.70	8.0～12.0	2.5～4.5	1.8～2.6	—	≤4	余量	—	—	—	40～50	1 000	泵转轮、柱塞、耐高温、耐蚀阀门、玻璃刀、搅拌机部件、玻璃模具的棱部分喷熔
4	镍基	F102[①]	符合 JBF 11-55	0.60～1.0	14.0～18.0	3.5～5.5	3.0～4.5	—	≤5	余量	—	—	—	≥55	1 000	耐蚀耐高温阀门、模具、泵转子、柱塞等喷熔
5	镍基	F103	相当 GBFZ NCr-25B	≤0.15	8.0～12.0	2.5～4.5	1.3～1.7	—	≤8	余量	—			20～30	1 050	修复和预防性保护在高温或常温条件下的铸铁件，如玻璃模具，发动机气缸、机床导轨等喷熔
6	镍基	F104	相当 GBFZ NCr-55A	0.60～1.0	14.0～18.0	3.5～5.5	3.5～4.5	—	≤5	余量	—	2.0～4.0	2.0～4.0	≥55	1 050	对形状不规则和要求喷熔层厚度超过 2.5 mm 的零件较为适宜，如耐蚀泵零件、柱塞、耐蚀阀门等的喷熔
7	镍基	F106		≤0.15	8.0～12.0	2.5～4.5	1.7～2.1	—	≤8	余量	—	—	—	30～40	1 050	气门、齿轮、受冲击滑块等的喷熔
8	镍基	F109		0.40～0.80	14.0～16.0	3.5～5.0	3.0～4.0	—	≤15	余量	—		—	≥50	1 000	需摩擦无火花且耐磨的起重，装卸机械。如铲车铲脚、挂钩等，以及防磨耐蚀零件的喷熔
9	钴基	F202[①]		0.50～1.0	19.0～23.0	1.0～3.0	1.5～2.0	7.0～9.0	≤5	—	余量	—	—	48～54	1 080	要求在 700℃以下具有良好耐磨、耐蚀性能的零件，如热剪刀片、内燃机阀头或凸轮、高压泵封口圈等的喷熔
10	钴基	F203[①]		0.70～1.3	18.0～20.0	1.0～3.0	1.5～2.0	7.0～9.5	≤4	11.0～15.0	余量	—	—	35～45	1 080	各种高温高压阀门，热鼓风机的加热交错部位等的喷熔
11	钴基	F204		1.3～1.8	19.0～23.0	1.0～3.0	2.5～3.5	13.0～7.0	≤5	—	余量	—	—	≥55	1 080	受强烈磨损的高温高压阀门密封环等的喷熔



续表 6.3-72

序号	名称	牌号	标准型号	自熔合金粉末的化学成分（质量分数）/%										喷熔层硬度 HRC	粉末熔化温度/℃	用途
				C	Cr	Si	B	W	Fe	Ni	Co	Cu	Mo			
12	铁基	F301	符合 GBFZ FeCr05-40H	0.40～0.80	4.0～6.0	3.0～5.0	3.5～4.5	—	余量	28.0～32.0	—	—	—	40～50	1 100	农机、建筑机械、矿山机械易磨损部位，如齿轮、刮板、铧犁、车轴等的喷熔
13	铁基	F302	符合 GBFZ FeCr10-50H	1.0～1.5	8.0～12.0	3.0～5.0	3.5～4.5	—	余量	28.0～32.0	—	—	4.0～6.0	≥50	1 100	农机、建筑、矿山机械易磨损零件，如耙片、铡齿、刮板、车轴等的喷熔
14	铁基	F303	符合 GBFZ FeCr05-25H	0.40～0.80	4.0～6.0	2.5～3.5	1.0～1.6	—	余量	28.0～32.0	—	—	—	26～30	1 100	受反复冲击的或硬度要求不高的零件，如铸件修补、齿轮修复等的喷熔
15	铁基	F306		0.40～0.60	5.0～7.0	3.0～4.0	1.5～2.0	—	余量	38.0～42.0	—	—	2.0～4.0	30～40	1 050	小能量多冲击条件下的零件，如枪械、齿轮、汽门等的喷熔
16	铁基	F307	符合 GBFZ FeCr05-25H	0.40～0.80	4.0～6.0	2.5～3.5	1.1～1.6	—	余量	28.0～32.0	—	—	—	26～30	1 100	铁路钢轨擦伤、低塌等缺陷的修复
17	含碳化钨型	F105 Fe	符合 JB F1160	F102 + 35% WC										≥55	1 000	抗磨料磨损零件，如导板、刮板、风机叶片等的喷熔
18	含碳化钨型	F105		F102 + 50% WC										≥55	1 000	强烈抗磨料磨损零件，如导板、刮板、风机叶片等的喷熔
19	含碳化钨型	F108		F102 + 80% WC										≥55	1 000	抗强烈磨损和无需加工的零件，如挖泥船耙齿、风机叶片、刮板等的喷熔
20	含碳化钨型	F205		F204 + 35% WC										≥55	1 080	在 700℃以下抗强烈磨损的零件的喷熔
21	含碳化钨型	F305		F302 + 25% WC										≥50	1 100	农机、建筑机械、矿山机械中承受土砂磨损的零件，如犁刀、刮板、铲齿等的喷熔

① F101、F102、F202、F203 成分同于等离子喷熔用的 F121、F122（表 6.3-50）和 F222、F223（表 6.3-57）。但粒度大小不同，氧乙炔焰喷熔时，若采用中小型焊枪，可选用 −0.106 mm 的粉末，若用大型焊枪时，宜选用 −0.050～ +0.106 mm 的粉末。



堆焊工件在使用中的工作条件很不一样，磨损、腐蚀、冲击等。而且经常不只是一个因素起作用。所以在满足工作条件的要求和堆焊合金性能之间不可能存在简单的关系。按照一些条件试验，并据此结果对堆焊合金进行分等级的做法是不可取的。最好的方法是仔细地分析工作条件，并对堆焊合金的物理、化学、力学和磨损等试验的数据进行综合分析。无论是现场或者实验室采集到的各种数据都应仔细地检查和核对。试验数据必须重复性好，并且能分出等级，并和工作时的实际行为包括使用寿命的现场考核结果等应尽可能有相应的关系。

耐磨堆焊是堆焊的主要应用之一。虽然堆焊层的硬度和耐磨性之间有一个粗略的关系，但硬度并不能完全代表堆焊合金的耐磨性。因为不同的磨损类型对材料性能的要求是不一样的。在磨损的同时常伴有冲击、腐蚀、疲劳和温度等的影响，更增加了合金选择的复杂性。堆焊层的合金含量同样也不是一个合适的指标。组织结构与合金成分一样对耐磨性有很大的影响。盲目地提高合金含量只能导致堆焊成本的增加，造成不必要的浪费。堆焊材料价格的高低更不能作为堆焊材料好坏的标准，相反应该在满足工作条件要求的前提下尽量采用价廉的合金。如在纯磨料磨损条件下工作，绝不能选用昂贵的钴基合金。必须指出在过去生产中有些产品使用钴基堆焊材料的经验是不妥当的，是在堆焊材料品种较少的时代的过时做法。实际上，现代许多价廉的堆焊材料同样能满足要求。所以对过去使用钴基堆焊材料的经验必须具体分析，不能照搬。

一般说，随着堆焊金属中碳化物或其他硬质相含量的增加；耐磨料磨损能力增加，耐冲击能力下降。所以在要求最大抗磨料磨损能力时应选用碳化钨堆焊金属。合金铸铁耐磨性比碳化钨差些，但由于价格较低，所以在要求抗磨料磨损性能较高时，用得也很普遍。当工作条件是伴有冲击的磨料磨损时，根据冲击载荷递增的顺序分别选用合金铸铁、马氏体钢和奥氏体高锰钢。而价廉的马氏体钢用得最普遍。因为它硬度变化范围大，可满足不同的冲击要求。高锰钢虽然能够耐重度的冲击，但在同时存在磨料磨损时，必须有一段时间的冲击变形后，才能建立起冷作硬化层，所以常在高锰钢工件表面堆焊高铬合金铸铁保护层，提供初期的保护。在腐蚀介质条件下工作，常选用不锈钢和铜基合金，有时也用镍基合金。当同时兼有腐蚀和磨损时，推荐用钴基或镍基堆焊合金。而对于既要耐磨、又需抗氧化，或者在热腐蚀条件下工作时，推荐用钴基堆焊金属或者含金属间化合物、碳化物等硬化相的镍基堆焊合金。在耐磨性和高温强度都有要求的场合，则选用钴基堆焊金属，尤以含 Laves 相的钴基金属最合适．当磨料磨损＋冲击＋热抗力的场合，可用含铬 5%的马氏体钢，如果要求更高的热抗力和热强度则选用马氏体不锈钢，也可用 18-8 不锈钢。

经济的合理性要综合考虑堆焊工件的成本和工件投入使用后产生的经济效果。堆焊成本包括人工费用、堆焊材料的成本、设备和运输费用等。材料费取决于原料价格和堆焊材料的供货形状。在钴基、镍基和钨基材料中，原料价格起主导作用。而在铁基材料中，材料的形状是决定价格的主要因素。常见的堆焊材料的形状中，粉粒状和管状价格较低，丝状和带状的较贵。考虑堆焊材料价格时应同时考虑拟采用的堆焊方法的熔敷速度和熔敷效率。当工件批量大时，合理选择堆焊材料意义更大。

根据工作条件选择堆焊金属的一般规律见表 6.3-73。

表 6.3-73　堆焊金属选用的一般规律

工作条件	可选用的堆焊金属
高应力金属间磨损	过共晶钴基合金、含金属间化合物的钴基合金
低应力金属间磨损	堆焊用低合金钢
金属间磨损＋腐蚀或氧化	大多数钴基或镍基合金
低应力磨料磨损、冲击浸蚀、磨料浸蚀	高合金铸铁
低应力严重磨料磨损	碳化物
汽蚀	不锈钢、钴基合金
严重冲击	高锰钢
严重冲击＋腐蚀＋氧化	亚共晶钴基合金
高温下金属间磨损	亚共晶钴基合金、含金属间化合物的钴基合金
凿削磨损	奥氏体锰钢
热稳定性、高温蠕变强度	钴基合金、含碳化物镍基合金

在选择堆焊合金时，一般按下列几个步骤进行：

1）分析工作条件，确定可能的破坏类型及对堆焊金属的要求；

2）按一般规律列出几种可供选择的材料；

3）分析待选材料和基体材料的相容性（包括热应力和裂纹），初步选定堆焊工艺；

4）堆焊零件的现场试验；

5）综合考虑使用寿命和成本、最后选定堆焊合金；

6）选择堆焊方法、制定堆焊工艺。

编写：单际国（清华大学）



第4章 典型零件的堆焊

1 轧辊堆焊

轧辊是轧钢生产的关键设备，轧辊质量直接影响轧机的工作效率、轧制产品的质量和产量、轧辊的消耗等。据统计，我国年产钢材已超过1亿吨，年消耗轧辊约30亿元。因此，采用堆焊方法修复旧轧辊以提高轧辊的使用寿命已成为我国轧钢企业降低成本、提高效益的重要举措，也符合我国节能节材、清洁生产的基本国策。到20世纪90年代，我国的绝大多数大中型钢铁企业均具有了轧辊堆焊修复的能力，并为企业节能降耗奠定了技术基础，也取得了显著的经济效益。

各类轧辊都要承受较大的载荷，同时还受到高温磨损、热疲劳等因素的影响，要求有高的耐金属间磨损的能力，并能承受一定的冲击。轧辊早期报废的主要原因是磨损和表面裂纹，如冷热交替环境导致的龟裂、因挤压产生的黏着磨损和磨粒磨损等，因此，轧辊堆焊不仅需要恢复辊身和辊颈的尺寸，更重要的是提高辊身的耐冷热疲劳及耐磨性能。

我国轧钢企业用于轧辊修复的堆焊技术主要是采用实心焊丝配合烧结或熔炼焊剂的埋弧堆焊方法。采用的焊丝材料分为低合金高强钢类、热作模具钢类、马氏体不锈钢类和高合金高碳工具钢类，而焊剂有烧结和熔炼两大类。

低合金高强钢类型的焊丝最常用的牌号为30CrMnSi，堆焊层硬度35~40HRC，由于硬度较低，因此只能用于恢复尺寸或打底层堆焊。3Cr2W8V是常用的热作模具钢类焊丝，去应力退火后堆焊层硬度可达40~50HRC，主要用于初轧机、型钢轧机、管带轧机的锻钢辊堆焊，可使轧辊寿命提高1~3倍。1Cr13、2Cr13、3Cr13马氏体不锈钢类材料，用于堆焊修复开坯轧辊以及型钢轧辊的锻钢辊，堆焊层硬度为45~50HRC。而高合金高碳工具钢焊丝的典型牌号是80Cr4Mo和8W2VMnSi，用于精轧机的锻钢材质工作辊和冷、热轧机的支撑辊的堆焊修复，堆焊层硬度高达50~60HRC，由于合金元素和碳含量高，极易产生堆焊裂纹，为此需较高的预热和层间温度。

焊剂260、431、430是我国轧辊堆焊修复常用的碱性熔炼焊剂，由于其氧化性低，可减少焊丝中碳、铬元素在堆焊过程中的烧损，但这类焊剂焊后不易脱渣，堆焊层表面质量较差。为此，烧结焊剂在轧辊堆焊中的使用量增加，这类焊剂在500℃极易自动脱渣、堆焊层表面质量显著改善，而且焊丝中的碳、铬、钒等合金元素的过渡系数提高，有利于保证堆焊层的设计性能。

采用焊丝的埋弧堆焊技术，即使是多丝埋弧堆焊其熔敷效率也是有限的，而且丝极堆焊的单道宽度小，频繁的搭接显著降低了堆焊层金属的使用性能，因此，带极堆焊特别是宽带极堆焊技术在轧辊修复中显示出良好的应用前景。如带极堆焊技术在宝钢二期、三期工程先后引进的四台大型板坯连铸机导辊的修复中已得到了应用，堆焊焊带材质为1Cr13NiMo，规格为0.4 mm×30 mm和0.4 mm×50 mm，堆焊效率和质量较传统方法显著提高。

药芯焊丝具有成分易调整、燃弧稳定的特点，特别适合制作高硬度、轧拔困难的堆焊合金。因此，国内有关单位开发了冷轧辊、热轧辊、连铸辊堆焊用系列药芯焊丝，并且采用CrMoWMnSiV系药芯焊丝配合107焊剂成功堆焊修复了热轧开坯辊。

我国有关单位在轧辊堆焊设备的智能化方面作出了积极的努力，开发了轧辊堆焊智能控制系统，可配合不同的焊接电源及相应的送丝机构实现CO_2、MIG、MAG和埋弧堆焊，特别适合于异型截面工件堆焊。

2 阀门密封面堆焊

阀门的寿命和工作可靠性主要取决于其密封面的质量，密封面不仅因阀门周期性的开启和关闭而受到擦伤、挤压和冲击作用，而且还因所处的工作环境和介质而受到高温、腐蚀、氧化等作用，我国石化企业因密封面失效导致阀门报废而造成的浪费现象十分严重。因此，根据阀门所处的工作环境要求，采用合理的堆焊方法修复或强化阀门密封面，使其具有优异的抗擦伤、抗腐蚀、抗冲蚀、耐高温等综合性能，可有效延长阀门使用寿命，降低成本。

阀门基材多为铁基材料，有铸铁、铸钢或锻钢等。密封面堆焊材料种类很多，有铜基、铁基（马氏体型、奥氏体型）、镍基及钴基堆焊合金。根据阀门服役的温度、压力和介质可分别选用不同的密封面堆焊材料。常温低压阀门密封面多堆焊铜基合金（T227、T237），铁基堆焊合金中Cr13马氏体型焊条可用于压力低于16MPa，温度低于450℃的碳钢阀门，例如D502、D512和D527等，而D507Mo最高工作温度可达510℃；其中碳含量高的2Cr13型堆焊金属的抗裂性较差，需制定合理的堆焊工艺和后热处理；高CrMn奥氏体型堆焊焊条，焊前不需预热，堆焊金属由于有冷作硬化效果，故抗擦伤性能等优于Cr13型合金，有的CrMn型堆焊焊条还适合堆焊工作温度低于350℃的中温中压球墨铸铁阀门密封面（如D567）；CrNi奥氏体型堆焊焊条常用于在600℃以下工作的蒸汽阀门堆焊（如D547Mo、D557）以代替D802、D812等钴基堆焊焊条，但如果对高温和耐腐蚀都有很高要求的阀门，则必须用镍基或钴基合金堆焊。

以往阀门密封面堆焊方法以焊条电弧、氧乙炔火焰或钨极氩弧堆焊等非自动化、低效率的堆焊方法为主，目前已发展到广泛采用高效、自动化的堆焊方法，如埋弧堆焊、粉末等离子弧堆焊乃至激光堆焊，特别是粉末等离子弧堆焊，已成为目前阀门密封面制造中的主要工艺方法。堆焊材料也从单一的焊条（铸条）发展成焊丝，粉末等多种形式，特别是堆焊用粉末，由于制造工艺适合于各种成分的合金，故钴基、镍基、铁基各种类型都有，如F1××系列的NiCrBSi系合金、NDG-2型NiCrWSi系合金、F2××系列的钴基合金、以及F3××系列的铁基合金，在高温耐蚀阀门，高温高压阀门堆焊中均得到了广泛应用。

阀门密封面堆焊层的厚度是阀门设计者十分关注的重要参数。从堆焊角度出发，若厚度过小则堆焊金属成分和性能达不到设计要求，而厚度过大不仅浪费贵重材料，而且很多堆焊合金都将因应力增加而产生裂纹。因此，堆焊层厚度的控制标准是在堆焊金属不被母材过度稀释的前提下选择最小厚度值。各国在阀门密封面的厚度方面均制定了各自的标准，我国也有GB/T 984—2001和EJ/T 1027.9—1996的相应标准。

合理控制母材对密封面堆焊合金的稀释程度是获得优质密封面的重要保证，当堆焊合金系统一定时，稀释率的决定因素是堆焊方法和堆焊工艺参数。按单层稀释率由小到大的顺序各种堆焊方法排序：氧乙炔火焰、等离子弧、钨极氩弧堆焊、焊条电弧堆焊、埋弧堆焊。埋弧堆焊虽然稀释率偏大，但其堆焊效率是各种阀门堆焊方法中最高的，其单层堆



高可达3～5 mm。钨极氩弧单层堆焊稀释率可控制在10%～20%，但堆高偏小，必须堆焊2～3层方能达到有效堆高。用于阀门堆焊的等离子弧堆焊技术有两种，粉末等离子弧堆焊单层有效堆高可达2 mm，稀释率5%～30%；送丝等离子弧单层堆焊稀释率可控制在5%～15%，但一般需堆焊2层以上方能保证有效堆高。

3 发动机关键部件的堆焊

在高温、强腐蚀及频繁冲击条件下工作的各类发动机进、排气门，经常因盘锥面的破坏而早期失效，采用合理的堆焊方法和堆焊材料修复发动机气门盘锥面可有效延长气门的服役寿命。国外内燃机车柴油机气门盘部采用铁基奥氏体耐热钢制造，其盘锥面堆焊Stellite高温耐磨合金，或者气门盘部采用高温镍基合金而盘锥面不再进行堆焊强化处理。而我国的东方红系列的175型、180型，东风系列的240型、280型柴油机的排、进气门均采用4Cr14NiW2Mo或21-12N型奥氏体耐热钢，其盘锥面均需堆焊Stellite-6钴基高温合金。如国内某机车厂采用氧乙炔火焰堆焊气门盘锥面的实践表明，对以4Cr14NiW2Mo制造的进气门而言，堆焊稀释率为10%左右，而以21-12N母材制造的排气门的堆焊稀释率为7%左右，堆焊层的硬度均达到40HRC以上，堆焊生产的18万件气门经机车线路运行考核，未出现盘锥面发生裂纹、穿孔、剥落、掉块等破坏现象。某厂为解决发动机气门盘锥面因高温腐蚀破坏的现状，采用钨极氩弧堆焊方法在GH4033盘锥面表面堆焊镍基哈氏合金，合理控制堆焊稀释率可使气门的抗高温腐蚀性能得到明显改善。

活塞是服役工况最恶劣的发动机重要部件之一，活塞环槽特别是第一道环槽承受6～14 MPa的高压和220～280℃的高温，磨损现象十分严重。随着发动机向高寿命、大功率方向发展，铝合金活塞环槽的堆焊强化已成为提高发动机性能和延长使用寿命的重要举措。活塞环槽的堆焊方法主要是氩弧堆焊和等离子弧堆焊，而堆焊合金的选择则以提高铝合金的硬度和耐热性为原则。因此，常在普通的铝硅焊丝中加入适量的合金元素（如Ni、Fe、Cu及稀土元素等），通过调节堆焊工艺参数控制稀释率，以保证堆焊金属的使用性能。Fe可提高铝合金的热强性，但加入过多引起裂纹；Ni可改善铝合金的强度和耐热性，如堆焊焊丝中Ni含量超过10%可提高活塞寿命3倍；Cu可以与Al形成金属间化合物，使堆焊金属的耐热性能得到提高；稀土元素的加入可使铝合金中的针状共晶细化和球化，并能与Al、Cu、Mn等形成高熔点化合物，从而提高铝合金活塞环槽的高温强度和耐热性，但加入量应控制在1%左右。

4 高炉料钟堆焊

高炉料钟的工况条件比较复杂，其发生损坏的原因很多，不同的部位往往会有不同的失效原因。料钟要经受金属矿石、石灰石、焦炭等的磨料磨损，且有一定的温度，还经常伴有冲击作用，密封面还要受到带尘高温气流的冲刷等等。因而对料钟堆焊材料选择的出发点也不尽相同，所采用的堆焊金属品种也较多。有些厂家比较注重耐磨性，故采用硬度较高、较耐磨的材料，如有堆焊热模具钢（3Cr2W8V）材料的，或者堆焊硬度更高的碳化钨堆焊层，但硬度越高，材料的塑性和韧性越差，且会在堆焊时因热收缩应力使堆焊层产生裂纹，故有些厂家宁可牺牲耐磨性而采用很软的铬镍锰奥氏体钢堆焊金属；还有的厂家在高炉料钟和料斗的密封面堆焊中采用对带尘高温气流的冲刷和磨损有非常好的抗力的镍铬钨钼型镍基堆焊材料。但总的来说，大多数厂家还是认为布料面有些裂纹对使用性能影响不大，应以抗磨性为主要指标。可根据受冲击情况，选用高碳铬钢或高铬合金铸铁型堆焊材料（如D642、D667）。而必须加工，不允许有裂纹缺陷的密封面等部位，可用较软、较韧的低、中碳马氏体钢。

5 挖掘机铲斗和斗齿堆焊

挖掘机铲斗受到磨料磨损和冲击的双重作用。如果在砂性土壤中工作，主要是低应力磨料磨损，只要求堆焊层有中等的耐磨料磨损性，多用马氏体钢堆焊（D172、D207和D127等），如在岩石性土壤中工作，出现凿削磨损，则用合金铸铁（D608、D642、D667和D698等）堆焊材料堆焊。斗齿受到的冲击很大，一般用奥氏体高锰钢制造。并在磨损最严重区域堆焊高铬合金铸铁，对高锰钢工件在工作硬化前先提供抗磨保护。

6 刮板输送机中部槽中板堆焊

刮板输送机属孟井下机械化采煤设备。中部槽中板的磨损主要是低应力磨料磨损，对耐冲击性没有要求。要求堆焊层硬度≥58HRC。采用自熔性Fe-05耐磨合金粉块（质量分数）（含C5.0%～6.5%、Cr48%～52%，B3.0%～4.0%，其他合金元素5%～7%）碳极空气等离子堆焊及焊条碳弧堆焊均取得很好效果。

编写：单际国（清华大学）



第5章　堆焊安全与防护

由于几乎任何一种焊接方法均可用于堆焊，因此焊接时产生的各种污染环境的有害因素在堆焊时同样存在，故对堆焊生产的安全与防护问题也必须重视。堆焊过程中涉及的安全问题有触电、可燃性和危险性气体引起的火灾和爆炸等，而堆焊过程中产生的有害气体、堆焊烟尘、弧光辐射、高频电磁波、放射性射线等也会对操作者的健康构成威胁，其中有害气体、堆焊烟尘和弧光辐射对身体和健康的危害程度最大。另外，采用不同的堆焊工艺方法、不同的堆焊材料及母材时，所产生危害的特点和性质各不相同，因此必须根据具体情况制定合理的安全与防护措施，以创造安全、清洁和文明的生产条件。

1　堆焊过程中的有害因素

1.1　电弧堆焊

电弧堆焊过程除了用电可能造成的触电、火灾以外，堆焊烟尘、各种有害气体及弧光辐射对人体健康和周围环境的危害较大。

1）堆焊烟尘　在堆焊过程中，电弧的高温足以使堆焊母材和堆焊材料熔化并蒸发，高温蒸气在空气中氧化和冷凝，形成堆焊烟尘。堆焊烟尘的成分及浓度主要取决于堆焊方法、堆焊材料及堆焊规范。采用高合金堆焊材料时，更易于产生大量金属烟尘。高合金元素的蒸发是引起焊工“金属热”、“锰中毒”、“焊工尘肺”的重要原因。另外堆焊过程中碱性焊条药皮中的 CaF_2、NaF 等组成物与作为黏结剂的钾、钠水玻璃中的 Na_2O、K_2O 反应，生成 NaF、KF 等可溶性物质，进入人体呼吸道内，这也是碱性焊条烟尘毒性大于酸性焊条的重要原因。焊工尘肺是金属烟尘引起肺组织弥漫性纤维化的疾病；锰中毒是指锰含量高的电焊烟尘大量进入呼吸系统和消化系统，并危害末梢神经和中枢神经系统；焊工金属热的典型症状为工作后寒战，发烧、呼吸困难、恶心等。

2）有害气体　由于电弧温度高、辐射能力强，特别是氩弧堆焊和等离子弧堆焊采用高频引弧，堆焊过程中将产生大量的有害气体，如臭氧、氮氧化物、一氧化碳、氟化氢等，将对人体的呼吸系统、骨骼产生危害。臭氧是在电弧高温作用下氧分子离解后结合形成的，刺激人体呼吸系统和神经系统，严重时可引起支气管炎和肺水肿。氮氧化物则是由离解后的氮、氧分子重新结合而形成的。在实际堆焊过程中，氮氧化物单独存在的可能性很小，一般是臭氧和氮氧化物同时存在，其危害比单一有毒气体存在时高 5～20 倍。吸入高浓度的氮氧化物可引起急性哮喘症或肺水肿。一氧化碳属窒息性气体，它产生于各种明弧堆焊过程中，尤其在二氧化碳保护堆焊时最为严重，是该堆焊方法的主要危害之一。氟化氢（HF）主要在碱性焊条电弧堆焊或采用非熔炼型焊剂堆焊时产生，焊条药皮或焊剂中的氟化钙（CaF_2）在电弧高温作用下形成氟化氢气体。

3）弧光辐射　弧光辐射主要产生在明弧堆焊、保护不好的埋弧堆焊以及处于造渣阶段的电渣堆焊中。弧光辐射包括可见光、红外线和紫外线。堆焊方法不同，弧光辐射的强度也不同，一般来说，等离子弧堆焊的弧光辐射强度最大，其次是氩弧堆焊、二氧化碳气体保护堆焊和焊条电弧堆焊。弧光辐射到人体上，将引起人体组织的热作用、光化学作用或电离作用，使其产生急性或慢性损伤。光辐射的波长愈短，光辐射的强度愈高，对人体组织的作用愈强，组织伤害就愈重。紫外线主要造成皮肤和眼睛的损害；红外线辐射会强烈灼伤人体组织，可能造成红外线白内障，视网膜损伤、视力减退，严重时能导致失明。强烈可见光短时间照射会使眼睛发花，长时间照射会使视力减退。

4）其他　除上述主要危害以外，当采用氩弧堆焊或等离子弧堆焊时，高频电磁场及放射性物质也是堆焊过程中潜在的有害因素。氩弧堆焊或等离子弧堆焊时，为引弧和维持电弧的稳定燃烧，焊机上多装有高频振荡器，工作过程中会产生高频电磁场。高频电磁场的存在主要引起中枢神经系统的某些机能障碍，但当其作用时间较短时，对人体的影响较小。同时，氩弧堆焊和等离子弧堆焊常用钍钨棒作电极，其中含有 1%～2.5%的钍。经大量实测证明，堆焊过程中，放射性的危害较小，一般不超过卫生标准。但当在封闭环境内堆焊或打磨电极时，放射性危害可能超过允许标准。

1.2　高能束堆焊

由于高能束（如激光束、电子束、聚焦光束）的能量密度高于电弧，其堆焊过程中不仅存在有害气体、堆焊烟尘，弧光辐射危害远高于电弧堆焊过程，而且还存在其他的有害因素。

高能束堆焊，尤其是激光堆焊时，弧光辐射是人体最可能受到的危害之一，其中以眼睛最易受到伤害。激光堆焊过程中工件对激光束的漫反射以及激光传输过程中人体误入光路，都将造成危害。特别 CO_2 激光的不可见光性，导致激光的伤害具有突发性，不可预见性。激光直接照射眼睛可以瞬间使人致盲，即使低功率的激光束作用在人眼上，也会引起眼底组织损伤。激光漫反射的危险程度与直接照射相差无几，对眼睛造成慢性损伤，引起视力下降。而电子束封闭在真空室中，弧光辐射的危害相对较小。

高能束设备发生的电击伤亡事故很可能比其辐射造成的伤亡事故还多。大多数激光设备使用 1 kV 以上的高电压，具有电击危险；而电子束设备使用的电压远高于激光设备，更具有电击的潜在危害；光束堆焊设备的触发系统工作时输出 20 kV 以上的高频高压脉冲，因此防止电击也是其防护的一个重要方面。

高能束流能量非常高，当束流照射到易燃或易爆物时，会立即引发火灾或爆炸。尤其是激光束或光束，不像电子束封闭在真空室中，更易引起火灾和爆炸。另外，当高能束的工作电压高达 15 kV 时，就会产生 X 射线。因此电子束产生这种危害的可能性最大，一般激光工作电压低于 8 kV，光束则更低，不会产生 X 射线辐射的危害。

1.3　火焰堆焊

火焰堆焊时由于火焰中含有的光辐射主要是红外线和可见光，而紫外线较弱，因此其弧光辐射的危害相对较小，有害气体、堆焊烟尘的危害仍然存在，但由于火焰堆焊是以氧乙炔焰为堆焊热源，因此操作过程中最突出的危险是燃爆，包括乙炔燃爆、回火燃爆和粉尘燃爆。

乙炔在 500℃以上就能发生爆炸分解，并释放出大量热量；如果分解在封闭容器中进行，则温度升高同时引起的压力增大将更容易引起爆炸；乙炔与空气混合气体的自燃温度为 305℃，在该温度时即使在大气压下也能发生爆炸，而乙炔与氧气的混合气有更宽的爆炸极限。

回火燃爆是堆焊时火焰从喷嘴回烧到乙炔管发生倒燃的



现象。火焰堆焊过程中当氧乙炔混合气体的喷射速度小于其燃烧速度时，势必使火焰倒向喷枪和胶管内产生回火。喷枪内混合气路部件密封不严也是产生回火的原因之一。另外，操作上的原因也会造成回火，如空气供应不足，喷嘴过热，混合气体受热膨胀使内压增高、增加混合气体的流动阻力，喷嘴被熔化金属或固态颗粒堵塞等。发生回火后若处理不当，将造成燃爆危险。

当堆焊铝、镁或其他特殊的金属涂层时，当堆焊操作空间内这些金属粉尘聚集达一定浓度后，将发生反应，引起爆炸。

2 安全防护措施

堆焊过程中必须针对其危害采取相应的安全防护措施，以保障堆焊操作人员的安全。避免有害气体和堆焊粉尘的危害多采用通风保护措施，减少弧光辐射通常以个人防护措施为主。至于各种堆焊工艺方法所特有的危害也应有相应措施加以防护。

2.1 通风防护措施

通风技术是排除堆焊烟尘、有害气体及放射性产物的有效措施。抽风口离电弧越近，封闭罩越小，风力越大，排尘效果越明显，但封闭罩太小，将妨碍焊工操作，不便施焊；抽风口离电弧太近，风力太大，将造成电弧偏吹以及减小保护效果。因此应根据堆焊部位和焊接工艺条件设计通风装置。通风装置应便于拆卸和安装，以满足定期清理与修理的需要。另外，有害气体、堆焊烟尘等在排到室外之前，原则上应经净化处理，不允许将污染的空气直接排放到车间外。

由于堆焊过程多是生产过程的一个工序，通风排尘采用局部通风，将通风口直接布置在堆焊工位附近，即可达到良好的通风效果。局部通风分为送风与排尘两种方式。局部送风是使用电风扇直接吹散焊接烟尘和有毒气体，但只是暂时将堆焊区附近的有害物质吹走，而且污染了整个车间的空气，因此该方法尽量不采用。局部排尘是目前通风措施中效果良好、实用灵活且费用较低的有效措施，包括固定式排尘装置、可移动式排尘装置 、随机式排尘装置 、封闭罩式排尘装置、手执式排尘罩、排烟焊枪等。可根据不同的堆焊方式、工作场地和工件结构等选用不同的排尘装置。其中封闭罩式排尘装置主要应用于等离子弧堆焊，手执式排尘罩在焊条电弧堆焊时排尘效果显著，而排烟焊枪适用于埋弧自动堆焊。

2.2 个人防护措施

加强个人防护措施，对防止有毒气体、光辐射、放射性射线和粉尘的危害具有重要意义。个人防护措施包括眼、耳、口、鼻、身各方面的防护用品，较常用的有工作服、手套、鞋、眼镜、口罩、头盔和护耳器等一般防护用品。另外，送风面罩、送风头盔、送风口罩等用于无通风系统的特殊作业场合。

有效的弧光防护玻璃，是眼睛防护的重要措施。我国已制订了《焊接护目镜、面罩》国家标准（GB/T 3609—1983），应严格按照标准制造和选用护目镜。尤其是激光等高能束堆焊时，操作现场人员必须佩戴护目镜。目前，国内生产的护目镜有吸收式、反射式及变色玻璃等。为了方便焊工操作，焊工面罩也有许多改进，可以不用摘掉面罩，通过变色玻璃观察焊接位置，直接起弧焊接。当面罩的透明玻璃烧坏或破裂后，应及时更换，禁止用任何其他玻璃或有色玻璃代替滤光镜。

为了保护焊工的皮肤免受电弧的伤害，焊工工作过程中应着灰色或白色的帆布工作服，防止高能束或电弧的漫反射；等离子弧堆焊和氩弧堆焊应采用非棉（如耐酸呢、柞丝绢）工作服，以防老化破碎影响遮光。工作时袖口应扎紧，帆布或皮手套要套在袖口外面；上衣不准扎在裤腰内；戴好鞋盖，以免焊接火花灼伤皮肤。此外，应使弧光限制在一定范围内，每个工位间应各有护板或屏风。

2.3 放射性防护措施

针对等离子弧堆焊和氩弧堆焊过程中的放射性危害，其防护措施包括采用无钍电极，如钇钨电极、铈钨电极；用专用设备贮存钍钨棒，并安装排气管，将放射性产物排出室外；打磨钍钨棒用带有除尘设备的专用砂轮，操作人员戴防尘口罩，地面的磨屑要进行湿式扫除，并集中深埋。接触钍钨棒后应以流动水和肥皂洗手，并经常清洗工作服及手套等。

2.4 高能束堆焊特殊防护措施

我国于 1987 年 2 月发布了高能束的辐射安全、设备分类要求和用户指南国家安全标准，该标准等效于 1984 年 8 月版本的国际标准。此外国家技术监督局版本的 GB 10320—1988（高能束设备和安全措施）国家标准，等效于 1986 年的国际标准（IEC820）。上述两个标准适于从事高能束设备制造和使用的单位。

在高能束堆焊设备上设置明显的危害警告标志和信号，如激光危险、高压危险等，设备应有各种安全保护措施。针对非真空操作的激光堆焊和光束堆焊，激光束和光束的光路系统应尽可能封闭，以免人体误入光路而受到直接照射。若光路不能完全封闭，则光束的离地高度应避开眼、头等重要器官。激光或光束堆焊设备的工作台应用玻璃等透明材料屏蔽，防止反射光的危害，也便于工作人员的观察和监控。高能束堆焊场地也应设有安全标志，采用预防栅栏、隔墙、屏风等，以防止无关人员误入危险区。激光堆焊现场操作人员必须佩戴专门的激光防护眼睛，应穿白色工作服，以减少漫反射的影响，只允许有经验的工作人员对激光器进行操作，新上岗人员必须进行专门的安全防护教育。

更高能量密度的电子束堆焊时，其高压电源和电子腔应保证有足够的绝缘和良好的接地。绝缘实验电压为额定电压的 1.5 倍，电子束设备应有专用地线，接地电阻小于 3 Ω。设备外壳应用粗铜线接地。在更换阴极组件和维修时应切断高压电源，并用放电棒接触预更换的零件，以免电击伤人。电子束堆焊时有约 10% 的能量转变成 X 射线，因此加速电压在 60 kV 以下的电子束设备用钢板保护，加速电压高于 60 kV应附加铅防护层。防护层的厚度依据 X 射线在其中的衰减系数得到。

2.5 火焰堆焊回火防护措施

火焰堆焊特殊防护措施即针对堆焊过程中的燃爆危险，对氧气瓶和乙炔气瓶、乙炔发生器、回火防止器、火焰喷枪均有操作安全要求。

（1）氧气瓶和乙炔气瓶操作安全要求

1）使用的氧气瓶和溶解乙炔气瓶必须符合国家颁布的“气瓶安全监察规程”的规定。

2）开启乙炔气瓶阀门动作应缓慢，并且要将阀门开到最大位置。

3）乙炔气瓶温度过高，会降低丙酮对乙炔的溶解度，会使瓶内乙炔气压力急剧增高，所以要求乙炔气瓶体的表面温度不得超过 40℃。一般离明火 3 m 之外。

4）如发现乙炔气瓶内有丙酮泄漏，要马上停止使用。

（2）乙炔发生器的操作安全要求

1）乙炔发生器必须设有相应的回火防止器、安全阀、



防爆膜及相应的低压压力表，并必须安装防止超压爆炸时的卸压装置。

2）根据乙炔发生器的技术性能，选用合适的防爆膜。防爆膜若损坏，必须及时更换。

3）乙炔发生器内部及乙炔气经过的管道零件禁止使用纯铜、银或含铜量超过70%的铜合金制造。

4）乙炔发生器内的活动部件，不得与其他结构摩擦、碰撞而产生火花。

5）乙炔发生器使用前必须装足规定的水量。及时排除气室积存的灰渣，补充新水，保证发气室内冷却良好。

6）乙炔气导管必须从回火防止器出口接出。

7）要定期检查乙炔压力表与安全阀的准确可用性。

8）使用中的乙炔发生器与明火、火花点、高压线等距离不得小于10 m，并防止曝晒。

（3）回火防止器的操作安全要求

1）水封式回火防止器要直立安装，与乙炔气导管的连接必须严密不漏气。

2）每一把喷枪都必须配用一个独立的回火防止器。

3）每班工作前，应先检查回火防止器，保证其密封性良好和逆止阀动作灵敏可靠。

4）水封式回火防止器，任何时候都必须保持器内规定的水位。

5）使用干式回火防止器，每月应检查，并清除残留在容器内的烟灰和积污。

（4）火焰喷枪的操作安全要求

1）火焰喷枪不使用时，须保持其清洁干燥，并应按制造厂的说明书存放。

2）喷枪上的每个阀门都不许出现泄漏，当发生回火时，必须立即关上喷枪。

3）在堆焊时发生连续自动熄火或回火的喷枪，在没有检查出原因之前不得使用。

4）堆焊结束后，应放掉减压器和软管中的气体，并按下列程序操作：关枪、关气瓶阀和其他所有阀门、打开枪的开关放出胶管中的余气、将减压阀调压手柄旋出。

5）清洗喷枪时，不可让油进入喷枪气室与气道内。

另外，氧乙炔火焰堆焊的操作人员，应经过国家指定的有关部门培训合格，并由国家指定部门颁发合格证书，方可从事操作。操作者必须熟悉所使用设备的操作规范，在弄懂说明书后，方允许使用喷枪。

编写：单际国（清华大学）
董祖珏（中国机械科学研究院）



参考文献

1 中国机械工程学会焊接学会．焊接手册第2卷．第2版．北京：机械工业出版社，2001
2 单际国，董祖珏，徐滨士．我国堆焊技术的发展及其在基础工业中的应用现状，中国表面工程，2003，15（4）：19～22
3 SHAN Jiguo，ZHANG Di，REN Jialie. Characteristic of the Bond Zone of Light Beam Powder Surfacing，J. Iron and Steel Res.，Int.2004，11（1）：62～66
4 陈伯蠡．焊接冶金原理．北京：清华大学出版社，1991
5 徐滨士，朱绍华主编．表面工程的理论与技术．北京：国防工业出版社，1999
6 机械工业部．焊接材料产品样本．北京：机械工业出版社，1997
7 中国机械工程学会焊接学会．焊接手册第1卷．第2版．北京：机械工业出版社，2001
8 曲敬信，汪泓宏主编．表面工程手册．北京：机械工业出版社，1998
9 王红英等．高效、低稀释率新型等离子粉末堆焊新工艺初探，第八届全国焊接学术会议论文集，1997
10 徐滨士．徐滨士院士科研文选．北京：机械工业出版社，2001
11 陈天佐，李泽高编著．金属堆焊技术．北京：机械工业出版社，1991
12 孙大涌主编．先进制造技术．北京：机械工业出版社，1999
13 单际国等．机械工业部95行业攻关项目鉴定会研制报告．清华大学，2000
14 李辉．清华大学硕士学位论文，2000
15 张彦华，姚军山．耗材摩擦焊技术及其应用前景．中国机械工程，2000，11（9）：1010～1013，1023
16 尹士科等．世界焊接材料手册．北京：中国标准出版社，1995
17 董祖珏等．卷取机助卷辊、夹送辊高韧性耐热耐磨合金堆焊技术研究．宝钢2050 mm带钢热连轧机装备研制报告（第5分册），1991
18 哈尔滨焊接研究所，兰州石油化工机器厂，第一重型机器厂．加氢反应器堆焊材料与工艺的研究报告，1994
19 王家淳等．超低碳20－10型不锈钢带极电渣堆焊工艺的优化．焊接学报，1997，18（3）：171～176
20 刘航等．核电站二级设备用A52钢电渣堆焊的实验研究．第八届全国焊接会议论文集，1999
21 朝怀月等．高温高压临氢装置不锈钢带极堆焊烧结焊剂研制．第八届全国焊接会议论文集，1999
22 魏继昆．75 mm宽带极电渣堆焊工艺研究．甘肃工业大学学报，1996，22（1）：16～21
23 魏继昆．75 mm宽带极高速堆焊工艺研究．甘肃工业大学学报，1996，22（2）：1～6
24 董祖珏等．新型无钴阀门密封面堆焊材料NDG－2镍基硬质合金的研制．第六届全国焊接学术会议论文集，1990
25 鲍明远，孟凡吉编．氧乙炔火焰喷涂和喷焊技术．北京：机械工业出版社，1993
26 黄文哲等．焊工手册－手工焊接与切割（修订版）．北京：机械工业出版社，1991
27 刘江龙，邹至荣，苏宝嵱．高能束热处理．北京：机械工业出版社，1997
28 鲍明远，孟凡吉．氧乙炔火焰粉末喷涂和喷焊技术．北京：机械工业出版社，1993
29 高清宝，王德权，苏志东，黄艰生．阀门堆焊技术．北京：机械工业出版社，1994
30 高荣发．热喷涂．北京：化学工业出版社，1992



第 7 篇

电 镀 与 电 刷 镀

主 编 马世宁
编 写 屠振密 马世宁 涂伟毅
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 电 镀

1 概述

1.1 电镀的应用和分类

(1) 电镀及其应用

电镀是表面技术的重要组成部分，已广泛应用在各个工业部门，如机械、仪表、电器、电子、轻工、航空、航天、船舶以及国防工业等。它不仅能提高产品质量和使产品外表美观、新颖及耐用，而且还可以对一些有特殊要求的工业产品赋予特殊的性能，如高耐蚀性、导电性、焊接性、润滑性、磁性、反光性、高硬度、高耐磨性、耐高温性等。近几年来，在国际市场上流行的具有黄金色和哑光色外观的各类装饰产品，主要是镀金、金基合金、仿金和珍珠色镀层等，因而镀金、镀金合金以及仿金镀层也占有重要地位。另外，随着科学技术和现代工业的发展，功能性镀层的研究和应用也越来越受到人们的重视，并有着突飞的进展。

1）电镀　电镀是用电化学的方法在固体表面上电沉积一层金属或合金的过程。当具有导电表面的部件与导电的电解质溶液接触时，被镀件作为阴极，一般要镀的金属作为阳极，在外电流的作用下，就可在部件（阴极）表面上沉积一层金属、合金或半导体等。

2）电刷镀　该技术是采用一直流电源，电源的正极接镀笔，作为刷镀的阳极，电源的负极接工件，作为刷镀的阴极。刷镀时，使浸满镀液的镀笔以一定的相对运动速度在工件表面上移动，并保持适当压力，于是在工件表面上形成一覆盖层。该技术又称接触镀、选择镀和无槽电镀。

(2) 镀层的分类

镀层的分类方法有多种，若根据镀层使用的目的来分类，大致可分为三类：

1）防护性镀层　防护性镀层的主要目的是为了防止金属的腐蚀，该项任务非常艰巨，据目前粗略估计，全世界钢铁产量的1/3是因为遭到腐蚀而成为废料，如果其中有2/3可以回收冶炼的话，那么也还有1/9无法使用。更严重的是由于一些关键部件的破坏而造成整机失灵，就有可能造成无法弥补的重大事故。尽管目前还不能完全解决以上存在的严重腐蚀问题，但作为防护腐蚀手段之一的电镀技术，无疑可以做出巨大的贡献。

通常使用的镀锌层、镀镉层和镀锡层属于此类镀层。黑色金属部件在一般大气条件下，常用镀锌层来保护，在海洋气候条件下常用镀镉层来保护。对于接触有机酸的黑色金属部件，则常用镀锡层来保护（如食品容器和罐头等），它不仅防护能力强，而且腐蚀产物对人也没有害处。由于镉具有很高的毒性，从环境保护考虑，除少数特殊军用品外，现在已很少应用，大多用锌和锌合金镀层代替。

2）装饰性镀层　镀层以装饰性为主要目的，当然也要具备一定的防护性，才能有实际应用价值。装饰性镀层多半都是由多层镀形成的组合镀层，这是由于很难找到单一的金属镀层能满足装饰性镀层的要求。通常首先在基体上镀一底层，然后再镀一表面层，有时还要镀中间层，例如，铜/镍/铬多层镀，也有采用多层镍和微孔铬的。

近几年来，电镀贵金属（如镀金、银等）和仿金镀层应用比较广泛，特别在一些贵重装饰品和小五金商品中，用量较多，产量也较大，并有部分出口。主要是电镀贵金属及各种合金，例如，铜-锡合金、铜-锌合金、铜-锡-锌合金以及锡-钴合金和锡-镍合金等。

3）功能性镀层　为了满足工业生产和科学技术上的一些特殊要求，例如：特殊的物理、化学和机械等特性。常需要在部件表面上施镀一层金属、合金或转化膜，现分述如下。

① 耐磨和减摩镀层。耐磨镀层是依靠给部件镀覆一层高硬度的金属，以增加部件的抗磨耗能力，在工业上大量应用的是镀硬铬。通常应用在工业上的大型直轴或曲轴的轴颈、压印辊的辊面、发动机的气缸及活塞环、冲压模具的内腔以及枪、炮管的内腔等均镀硬铬。它能使镀件的表观硬度达到或超过1 000 HV。另外，对一些仪器和仪表的接插件，既要求有良好的导电能力，又要求耐磨损，通常要镀硬银、硬金、铑及其他合金。

减摩镀层多用在滑动接触面上，接触面镀上韧性金属，通常镀减摩合金镀层，这种镀层可以减少滑动摩擦，多用在轴瓦和轴套上，可以延长轴和轴瓦的使用寿命。作为减摩镀层的金属和合金有锡、铅-锡合金、铅-铟合金及铅-锡-铜合金等。

② 抗高温氧化镀层。许多技术部门常需要使用耐高温的材料来制造特殊用途的部件，这些部件在高温腐蚀介质中容易氧化而损坏。例如，喷气发动机的转子叶片和转子发动机的内腔等，常需要镀镍、铬及铬合金。在有些情况下，还需要使用复合镀层，如 $Ni\text{-}Al_2O_3$、$Ni\text{-}Zr_2O_3$ 和 $Cr\text{-}TiO_2$ 等复合镀层。

③ 导电镀层。在电器、电子和无线电设备中，需要大量使用提高表面导电性的镀层。通常采用镀铜、银和金就可以了。当要求镀层既要导电好，又要耐磨时，就需要镀Ag-Sb合金、Au-Co合金、Au-Ni合金及Au-Sb合金等。另外，在高频波导组件生产中，大都采用镀光亮银。

④ 磁性镀层。在电子计算机和录音机等设备中，所使用的录音带、磁盘和磁鼓等存储装置均需要磁性材料。这类材料多采用电镀法制得，通常用电镀法制取的磁性材料有Ni-Fe、Co-Ni和Co-Ni-P等。

⑤ 焊接性镀层。当有些电子元器件进行组装时，常需要进行钎焊，为了改善和提高它们的焊接性能，在表面需要镀一层铜、锡、银以及锡-铅合金等。

⑥ 修复性镀层。有些大型和重要的机器部件经过使用磨损后，可以用电镀或刷镀法进行修补。汽车和拖拉机的曲轴、凸轮轴、齿轮、花键、纺织机的压辊和深井泵轴等，均可采用电镀硬铬、镀铁、镀合金等均可进行修复，使其重新发挥作用。印染、造纸、胶片等行业的一些部件也可用镀铜、镀铬等来修复。

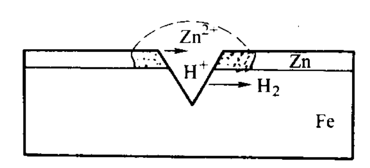
⑦ 其他功能性镀层。在工业生产中，应用的其他功能性镀层很多。如为了防止局部渗碳需要镀铜；为了防止局部渗氮需要镀锡；为了增加反光能力需要镀铬或银；为了消光需要镀黑铬或黑镍；为了防止硫酸和铬酸的腐蚀则需要镀铅等。

另外，镀层的分类还可根据镀层和基体金属在腐蚀过程中的电化学关系，又可分为：阳极镀层和阴极镀层。

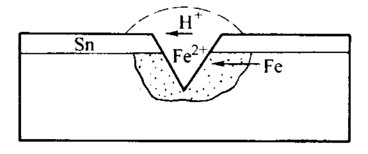
1）阳极镀层　所谓阳极镀层就是当镀层与基体金属形成腐蚀微电池时，镀层为阳极而首先溶解，如铁上镀锌。这类镀层不仅能对基体起机械保护作用，还能起电化学保护作



用。就铁上镀锌而言，在通常条件下，由于锌的标准电极电位比铁负（$E^0_{Zn^{2+}/Zn}$ = －0.76 V，$E^0_{Fe^{2+}/Fe}$ = －0.44 V），当镀层有伤痕而露出基体时，若有水蒸气凝结于该处，则锌与铁就形成了腐蚀电偶。如图 7.1-1a，此时锌作为阳极而溶解，反应式为：$Zn - 2e = Zn^{2+}$，而铁作为阴极，在其上放电而逸出氢气，从而保护了铁不受腐蚀。在这种情况下的锌镀层称为“阳极镀层”。因此，为了防止金属腐蚀尽可能选用阳极镀层。



(a) 阳极镀层



(b) 阴极镀层

图 7.1-1　锌或锡与铁组成的腐蚀电偶图

2）阴极镀层　“阴极镀层”就是镀层与基体构成微电池时，镀层为阴极。这种镀层仅能对基体金属起机械保护作用。如钢铁上镀锡，当镀层有缺陷时，铁与锡就形成了腐蚀电偶。见图 7.1-1b，锡的标准电位为－0.14 V，比铁正，故是阴极。于是导致基体铁的阳极溶解，反应式为：$Fe - 2e = Fe^{2+}$，而氢在锡阴极上析出。这样的镀层虽然没有受到腐蚀，但由于基体金属被腐蚀了，最终镀层也会脱落下来。因此，只有阴极镀层完整无缺时，才能对基体金属起保护作用，一旦镀层被损伤和破坏后，它不但保护不了基体金属，反而会加速基体的腐蚀。

应该注意的是：金属的电极电位随介质的不同而发生变化，因此，镀层究竟是“阳极镀层”还是“阴极镀层”，还要看镀层是在什么介质中。例如在一般条件下，锌对铁而言是典型的阳极镀层，但在热水中（70～80℃）时，锌的电极电位变得比铁正了，因而变成了阴极镀层。另外，如锡对铁而言，在一般条件下为“阴极镀层”，但在有机酸的介质中却成了“阳极镀层”。从而可以看出，镀层的性质与所处的介质有密切的关系。

（3）电镀的发展概况及展望

随着国民经济的迅速发展，电镀工业也在电镀工作者的积极努力和政府的支持下，有了长足的进步和发展。现在我国可以完全自己设计和制造各种类型的电镀电源和电镀设备以及电镀用的各种化学药品和添加剂，还研究出了各种新工艺，不仅可以满足国内电镀生产的要求，还可以有部分出口国外。

由于电镀工业经常会使用或产生一些有毒物质，不利于环境保护。为了保护环境，自 20 世纪 70 年代以来，我国就开始大规模地进行了无氰电镀、低浓度电镀以及无铬和低铬钝化等新工艺研究工作，如无氰镀锌、无氰镀铜、无氰镀镉、无氰镀金和无氰镀银等以及低浓度镀铬和低铬钝化等，并已在生产上相继得到了应用。另外，还对代镍合金镀层、光亮非铜、光亮镀镍、双层镍、三层镍、合金电镀、减摩镀层、焊接性镀层和磁性镀层等新工艺也进行了大量研究，并取得了明显的经济效益和社会效益。在电镀理论研究方面，如快速电化学测量、添加剂的电极行为、络合理论以及镀层的组织和结构等均取得了可喜的进展。

随着我国科学技术和现代工业的迅速发展，对镀层质量的要求也越来越高，使用的镀层种类也越来越多。过去多使用单金属镀层，而现在已经远远达不到要求，因此，发展了合金电镀、多层镀、复合镀、非晶态镀和纳米镀等，也越来越广泛地得到应用。特别是近几年发展起来的纳米镀层，已越来越受到人们的重视，大有异军突起之势。

总之，电镀的研究、应用和发展，正在积极向着提高镀层质量、减薄镀层、节约金属、减少污染和降低成本等方向迅速发展。

1.2　电化学基本概念

（1）法拉第定律和电流效率

金属电沉积，通常称为电镀。它是通过电解的方法将金属沉积在阴极（导体部件）表面上。其目的是为了使部件表面得到所要求的特性。

1）法拉第定律　金属电沉积的理论基础是法拉第定律，也称为电解定律。该定律指出：电解时在电极上析出或溶解物质的量（m）与通过的电荷（Q）及该物质的（mol/z）量的乘积成正比（其中 mol 量是物质的相对原子质量或相对分子质量，以克为单位，用 M 表示；z 为得失电子数）。可用下式表示：

$$m = Q\ (M/z)\ F = It\ (M/z)\ F$$

式中，F 称为法拉第常数。就是在电解时，每通过 96 493.1 C（库仑）近似等于 96 500 C 的电量，在电极上析出或溶解物质一个（mol/z）量，即 F = 96 500 C/（mol/z）。[Q 可用 It 表示，I 为电流（A），t 为时间（h）]。

上式中的（M/z）F 即为电化学当量，可用 q 表示，就能得到电化学当量（q）与（M/z）之间的关系式：

$$q = FM/z$$

电化学当量的实际意义表示：当电解时每通过单位电量所析出物质的量，其单位是 g/C 或 g/（A·h）。常用元素的电化学当量见表 7.1-1。

表 7.1-1　常用元素的电化学当量

元素名称	元素符号	相对原子质量	化合价	q_1 电化学当量/mg·（A·s）$^{-1}$	q_2 电化学当量/g·（A·h）$^{-1}$
氢	H	1.007 9	1	0.010	0.037 6
氧	O	15.999	2	0.082 9	0.298
氯	Cl	35.453	1	0.367	1.323
锌	Zn	65.38	2	0.339	1.220
镉	Cd	112.41	2	0.582	2.097
铁	Fe	55.84	3 2	0.193 0.289	0.694 1.041 6



续表 7.1-1

元素名称	元素符号	原子量	化合价	q_1 电化学当量/mg·(A·s)$^{-1}$	q_2 电化学当量/g·(A·h)$^{-1}$
钴	Co	58.933 2	3 2	0.204 0.305	0.733 1.099
镍	Ni	58.70	3 2	0.203 0.304	0.730 1.095
铬	Cr	51.996	6 3	0.089 8 0.180	0.324 0.647
铜	Cu	63.54	2 1	0.329 0.658	1.186 2.372
锡	Sn	118.6	4 2	0.307 0.615	1.107 2.214
铅	Pb	207.20	2	1.074	3.865
锑	Sb	121.77	5 3	0.252 0.421	0.909 1.514
金	Au	196.966 5	3 1	0.681 2.043 6	2.452 7.357
银	Ag	107.868	1	1.118	4.025
钯	Pd	106.4	4 3	0.276 0.368	0.995 1 1.327 0
铝	Al	26.981 5	3	0.093	0.335
钛	Ti	47.90	4 3 2	0.124 0.165 0.248	0.447 0.595 0.894
铂	Pt	195.0	4 2	0.506 1.011 6	1.821 3.642

如果沉积出的金属为两种或两种以上的合金时，则法拉第定律适用于所有沉积物质的总量，但不能预计出两种金属的比例。实际上电沉积出的并不一定全是金属，还可能有非金属和气体的析出（如氢气等）以及金属离子的部分还原，如三价铁离子在阴极上还原为两价铁离子，也消耗掉相应数量的电流。

2）电流效率　电流效率是在电镀过程中，通过电流的有效利用率。也可表示为：在电解时，电流通过后某物质实际析出（或溶解）的量与法拉第定律计算应析出（或溶解）的量之比，就是该物质的电流效率。

在电镀过程中，欲在阴极上沉积出想要得到的金属或合金镀层，通常也会伴有氢离子的还原（氢气析出）等副反应。因此，电流的利用率就不是百分之百。电流效率（η_k）可表示为：在电极上析出物质所需要的电荷（Q）与通过电镀槽的总电荷（Q_0）之比，常用百分率表示：

$$\eta_k = (Q/Q_0) \times 100\%$$

根据法拉第定律，析出物质所需的电量，可由称量析出的物质的质量来求出，

$$Q = W/q = zW/MF$$

式中，W 为析出物质的质量，g；q 为析出物质的电化学当量，g/（A·h）；M 为析出物质的相对原子质量或相对分子质量，g；F 为法拉第常数，A·h；z 为参加反应得失电子数。

电流效率也等于电极上实际析出物质的量（W）与根据按法拉第定律（通过的电量）计算得到该物质的量（W_0）之比。

$$\eta_k = (W/W_0) \times 100\%$$

$$W_0 = qQ_0 = (FM/z)Q_0 = qIt$$

式中，I 为电流，A；t 为时间，h。

（2）电极电位

金属与电解液界面形成的电位差，叫做金属的电极电位。电极电位的绝对值是无法测定的。金属电极电位的数值是以氢的标准电极电位为零相比较测得的，因此只有相对意义。

标准电极电位。当温度为 25℃，金属离子的有效浓度是 1 mol 离子/L（当活度为 1）时，测得的平衡电位，叫标准电极电位。金属的标准电极电位实际上反映了电极体系与氢电极相比的氧化还原能力或倾向。对金属电极来说，电位愈负，说明这个电极的金属与氢相比，更容易失去电子，有较弱的氧化能力。反之，有较强的氧化能力。

平衡电极电位。当金属浸在含有该金属盐的电解液中时，与它的离子之间的电荷交换达到平衡时所具有的电极电位（在没有电流通过时），叫做该金属的平衡电极电位，简称平衡电位。平衡电极电位的数值，可用能斯特（Nerst）方程计算出来。

将各种金属电极反应的标准电极电位按顺序排列起来，就叫电化序。由于规定氢的标准电极电位为零，比氢小的金属为负值，称为负电性金属；比零大的为正值，称为正电性金属。金属的电化序见表 7.1-2。

表 7.1-2 金属的标准电化序

金属	标准电极电位/V	金属	标准电极电位/V
Li/Li^+	-3.045	Tl/Tl^+	-0.366
K/K^+	-2.925	Co/Co^{2+}	-0.277
Ca/Ca^{2+}	-2.870	Ni/Ni^{2+}	-0.250
Na/Na^+	-2.714	Mo/Mo^{3+}	-0.200
Mg/Mg^{2+}	-2.370	Sn/Sn^{2+}	-0.136
Al/Al^{3+}	-1.660	Pb/Pb^{2+}	-0.126
Ti/Ti^{2+}	-1.630	H/H^+	0.00
Mn/Mn^{2+}	-1.530	Cu/Cu^{2+}	0.337
V/V^{2+}	-1.180	O_2/OH^-	0.401
Nb/Nb^{2+}	-1.180	I_2/I^-	0.536
S/S^{2-}	-1.100	Hg/Hg^{2+}	0.789
Zn/Zn^{2+}	-0.763	Ag/Ag^+	0.799
Cr/Cr^{3+}	-0.740	Br_2/Br^-	1.066
Ga/Ga^{3+}	-0.530	Pt/Pt^{2+}	1.200
Te/Te^{2+}	-0.510	Cl_2/Cl^-	1.360
Fe/Fe^{2+}	-0.440	Au/Au^{3+}	1.500
Cd/Cd^{2+}	-0.403	F_2/F^-	2.350
In/In^{3+}	-0.342		

能斯特方程从电化序可以判断出金属的氧化或还原能力。对电镀来说，电位越正的金属，如金、银、铜等，容易在阴极上还原析出；而电位越负的金属，如铝、镁、钛等，则不容易沉积出来。

平衡电位与电解液中物质的有效浓度（或称为平均活度 a）及温度有密切关系，其数值不仅可以通过实验测定出来，也可以用能斯特方程进行计算。

根据电极反应：氧化态 + ze══还原态

能斯特方程表示为：

$$E_{平} = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{氧}}{a_{还}}$$

式中，$a_{氧}$、$a_{还}$ 为氧化态物质和还原态物质的平均活度；$E_{平}$ 为平衡电极电位，V；E^0 为标准电极电位，V；R 为气体常数，$R=8.313$ J/（mol·K）；T 为热力学温度，K；z 为参加电子反应的电子数；F 为法拉第常数。

对于纯金属，$a_{还}=1$，因此能斯特方程可简化为：

$$E_{平} = E^0 + \frac{RT}{zF}\ln a$$

当知道标准电极电位和离子的平均活度后，就可以根据能斯特方程计算出电极在某一浓度下的平衡电位。但需要注意的是，非平衡电位不能用能斯特方程进行计算。

(3) 电极的极化

在电极上有电流通过时，其电极电位将发生变化，就会偏离其平衡电位值，这种现象叫电极的极化。在有电流通过时，阴极的电极电位向负的方向偏移的现象，叫阴极极化；阳极的电极电位向正的方向偏移的现象，叫阳极极化。

1) 电化学极化和浓差极化　当电流通过时，电极上就会产生极化现象。根据极化产生的原因，可大致将极化分为电化学极化和浓差极化。

① 电化学极化。电化学极化也叫活化极化。它是由于电极过程中电化学反应受到阻滞而引起的极化，也可以说是由于电化学反应速度小于电子运动速度而引起的极化。

影响电化学极化的重要因素有：如电沉积过程中电解质溶液的浓度、电流密度、温度、电极材料的特性及其表面状态等。

在电沉积过程中，若能使阴极发生较大的电化学极化作用，对于获得高质量的结晶镀层是十分重要的。在一些电镀溶液中加入络合剂和添加剂后，就会程度不同地增加阴极的电化学极化作用。若升高电镀工作温度，却会降低电化学极化。

② 浓差极化。浓差极化也叫浓度极化。它是由于反应物或反应产物在溶液中的扩散过程受到阻滞而引起的极化，也可以说是由于溶液中的物质扩散速度小于电化学反应速度而引起的极化。若扩散速度很慢，则扩散到电极表面的反应离子立即发生反应，从而使电极表面附近反应离子浓度为零，这时的浓差极化叫完全浓差极化。此时，电极上的电流密度出现最大值，就叫极限电流密度。

在电沉积过程中，若使用的电流密度超过了极限电流密度，则在电极上会有其他的电化学反应发生，从而使阴极电流效率大大降低。此外，还会生成不合格的树枝状镀层。因此，在电镀中通常要采用机械搅拌、阴极移动、压缩空气搅拌等，以加强溶液的对流作用，来提高阴极的极限电流密度，从而也扩大了允许使用的电流密度范围。

在通常的电沉积过程中，电化学极化和浓差极化是同时存在的。而仅是在不同情况下，它们各自占有的比重不同而已。在一般情况下，当使用的电流密度较小时，常以电化学极化为主，而在高电流密度时，浓差极化往往占有主要地位。

2) 简单金属离子还原时的极化　凡是能增加阴极极化的各种因素，都能促使形成结晶致密的沉积层；反之，则只能获得粗糙的或疏松的沉积层。

在电镀工艺中，通常把含有被沉积金属的盐类称为主盐。主盐可来自简单盐和络盐。当用简单盐的溶液进行电镀时，简单盐都能电离出简单金属离子，一般称为简单盐电解液；当用络盐配制电解液时，习惯上称为络盐电解液，金属离子是以络合离子的形式存在。

简单金属离子在阴极上的还原，实质上就是简单盐在阴极上的还原过程。根据金属离子阴极还原时极化的大小，可分为两类：阴极还原时极化很小的，也即交换电流较大的金属，如铜、银、镉、铅、锡等。从简单盐溶液中沉积这些金属时，它们的极化都很小（即交换电流都很大），一般得到的这些金属沉积镀层都比较疏松、结晶粗大、不致密。另一类金属如铁、钴、镍等，从其相应的硫酸盐或氯化物溶液中电沉积时，他们都有很小的交换电流，其阴极极化都很大。极化产生的原因显然是电化学极化引起的，由于极化较大，电沉积可获得比较致密的镀层。

3) 金属络离子还原时的极化　在络合物电解液中，沉积金属以络离子的状态存在。虽然络离子具有相当高的稳定性，但总有一部分（可能是非常少的）电离的，而且能建立电离平衡。其平衡常数常用 $K_{不}$ 表示，$K_{不}$ 称为络离子在一定温度下的电离平衡常数，也称为络合物的不稳定常数，它表达络合物的稳定性。$K_{不}$ 的值越小，表明络合物的稳定性越大。

实践表明：一些交换电流比较大的金属从简单盐电解液中电沉积时，往往获得比较粗糙的沉积层，例如从硫酸盐或氯化物电解液中电沉积铜、镉金属时，就是如此。而从络盐溶液中（如氰化物镀液）则能得到细致均匀的沉积层。这种现象通常都用络盐电解液具有较高的电化学极化来解释。

在络合物电解液中存在着络合离子的电离平衡，沉积金属总是以一定配位数的络离子为其主要存在形式。直接放电的是否呈主要存在形式的那种络离子？还是其他络离子？或是从络离子电离出的简单金属离子？在一般情况下，直接在电极上放电的总是配位数较低的络离子。



络离子在电极上电化学还原的历程大致是：

① 电解液中以主要形式存在的络离子，即浓度最大最稳定的络离子，在电极表面上转化为能在电极上放电的表面络合物，即化学转化步骤；

② 表面络合物直接在电极上放电。

这样，当金属从络合物电解液中电沉积时，呈现出较大的电化学极化，这与中心离子周围配体转化时的能量变化有关。

(4) 沉积电位和过电位

1) 沉积电位　也称为析出电位，常以 $E_{析}$ 表示。

金属和（或）其他物质在阴极上开始析出的电位，就叫析出电位。析出电位值与平衡电位和过电位的数值有关。

$$E_{析} = E_{平} + \Delta E = E_{平} + \eta$$

ΔE 为过电位，常以 η 表示。

一般析出电位较正的金属都能在阴极上优先析出来。如在电镀锌时，溶液中的铜、铅等杂质金属离子，常使镀锌层发黑变粗，其原因在于这些离子的析出电位比锌正，就会优先在阴极上析出，从而破坏了镀锌层的有规则沉积。

2) 过电位　在一定的电流密度下，电极电位偏离其平衡电位的数值，就叫该电极在该电流密度下的过电位（η）。过电位的大小反映了该电极极化作用的大小，阳极极化时，过电位为正；阴极极化时，其过电位为负。过电位表示如下：

$$\eta = E_{析} - E_{平}$$

通常所说的过电位值，是指其绝对值。η 绝对值的大小，表明极化作用程度的大小。但应注意的是：当讨论过电位的大小时，一定要指明是在什么电流密度下的过电位。因为电流密度不同，它们的数值也不相同。

(5) 极化曲线和极化度

表示电极电位（ϕ）随电流密度（i）而改变的关系曲线，称为极化曲线。在极化曲线中，通常用横坐标表示电流密度，纵坐标表示电极电位；但也可以用横坐标表示电极电位，而纵坐标表示电流密度，这要根据研究的方法和研究的对象而确定。图7.1-2是一条阴极极化曲线，从曲线上可以看出，随着阴极电流密度（i_k）的逐渐增大，阴极电位不断变负，过电位（η）的绝对值也在不断增大。测定极化曲线，是研究各种因素对电镀过程影响的重要方法。

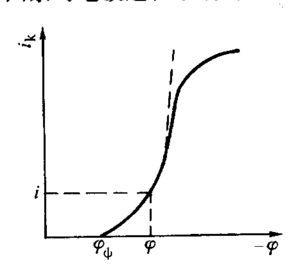


图 7.1-2　阴极极化曲线示意图

极化度是指电极电位随电流密度的变化率，也就是极化曲线上某一点切线的斜率。但在通常情况下，所指的往往是在某一电流密度区间内电位变化的平均值，也即电流密度发生单位变化时，所引起电极电位变化的程度。如果指的是阴极，则以 $\Delta E/\Delta i_k$ 表示，当 $\Delta E/\Delta i_k$ 的比值大时，表示极化度大；反之，极化度小。但应注意的是在一条极化曲线上，不同线段内的极化度是不相同的。

通过测定极化度的大小，可以判断电镀溶液的分散能力和覆盖能力。也往往通过提高极化度，来提高电镀溶液的分散能力和覆盖能力。

(6) 电镀液的分散能力

在电镀工业生产中，金属镀层的厚度及镀层的均匀性和完整性是检查镀层质量的重要指标之一，因为镀层的防护性、孔隙率等都与镀层的厚度有直接关系。特别对于阳极镀层来说，随着镀层厚度的增加，其防护性能明显提高。如果镀层的厚度不均匀，往往在最薄的地方首先遭到破坏，其余部位的镀层再厚也会失去保护作用。

金属镀层厚度的均匀性取决于电解液本身的性能和电解的工艺条件。从法拉第定律可知，镀层厚度的均匀性主要反映在阴极表面上电流分布的均匀性。如果电流在阴极表面上分布均匀，一般说来镀层的厚度也比较均匀。但是在实际电镀过程中，由于所镀部件形状复杂和电解液的差异，往往在镀件表面上电流的分布并不均匀，于是镀层的厚度也不会均匀。

为了评定镀层或电流在阴极表面的分布情况，人们通常采用“分散能力”这一术语。“分散能力”就是电解液能使被镀部件表面镀层均匀分布的能力。若镀层在阴极表面分布的比较均匀，就认为这种电镀液具有良好的分散能力；反之，分散能力比较差。在各种电镀液中，氰化物电解液的分散能力比较好，普通酸性镀锌和镀铜等简单盐电镀液的分散能力就比较差，电镀铬的电解液分散能力更差。

另外，在电镀工艺中还常用另一术语叫“覆盖能力”，它是指电解液能使被镀部件深凹处沉积金属镀层的能力，是指金属镀层在阴极表面上的深凹处有无的问题，这两个概念要区别清楚。

影响电镀液分散能力的因素，主要是由于在阴极表面上电流分布的均匀性所决定的。而影响电流分布的因素有两个方面：第一是电化学因素，它主要是由电解液的特性所决定的；第二为几何因素，包括电极和电镀槽的尺寸及形状、阴极和阳极间的距离以及相对排列和布置等。

分散能力的表达式：电镀液分散能力的好坏可以用数值来衡量，用数学表达式计算的结果都是相对数值。常用的分散能力表示方法有三种：

$$T = \frac{K - M}{K} \times 100\% \qquad (7.1\text{-}1)$$

式中，T 为分散能力；K 为远、近阴极与阳极间距离之比（K 是人为确定的，通常用的是 $K=2$ 或 $K=5$）；M 为近、远阴极上所得镀层质量之比，$M = \frac{W_1}{W_2}$，W_1 和 W_2 分别为近阴极和远阴极上镀层的质量。

在测量时，所用的远、近两个阴极的面积是相等的，所以分散能力最好的情况应当是远阴极上镀层的质量与近阴极上镀层的质量相等，即 $M = \frac{W_1}{W_2} = 1$；分散能力最差的情况应当是远阴极上无镀层，即 $W_2 = 0$，于是 $M = \frac{W_1}{W_2} = \infty$。

将式（7.1-1）经修正后，即可得式（7.1-2）和式（7.1-3）

$$T = \frac{K - M}{K - 1} \times 100\% \qquad (7.1\text{-}2)$$

$$T = \frac{K - M}{K + M - 2} \times 100\% \qquad (7.1\text{-}3)$$

按式（7.1-2）进行计算，分散能力的数值应该在 100% ~ $-\infty$ 范围内变化，最好的分散能力的数值是 100%，最差的分散能力是 $-\infty$。若按式（7.1-3）进行计算，则分散能力的数值是在 100% ~ −100% 范围内变化，最好是 100%，最差是 −100%。

当采用式（7.1-1）、式（7.1-2）和式（7.1-3）计算镀液的分散能力时，一定要注明是利用那个式计算的，K 值是多少。



1.3　金属电沉积的基本理论

（1）金属电沉积概述

电沉积是获得金属保护层的有效方法，由电沉积法得到的金属镀层结晶致密、纯度高、结合力好。根据对镀层的不同要求，可以满足不同的目的。

电沉积是一种电化学过程，也是氧化还原过程。电沉积时，将金属部件作为阴极，所镀金属或合金作为阳极，分别挂于铜或黄铜的极杠上，并浸入含有镀层成分的电解液中，通入直流电，就可在阴极得到沉积层。如图 7.1-3。

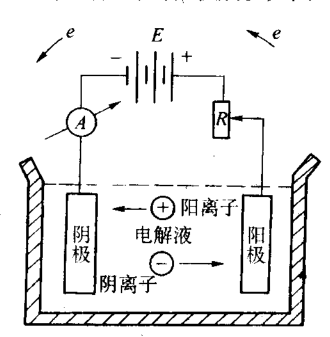


图 7.1-3　电沉积原理图

图中，E 为直流电源；R 为变阻器；A 为电流表。如果是在硫酸镍溶液中电沉积镍，将所要镀部件作为阴极，金属镍板作阳极，接通直流电源即可。其氧化还原反应如下。

在阴极上镍离子得到电子还原为金属镍，还有副反应是氢离子得到电子还原为氢气，反应式如下：

$$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$$

$$2H^{+} + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow$$

在镍阳极板上，镍金属阳极上金属失去电子，生成镍离子；有时也有副反应，有氧气析出。其反应如下：

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e$$

$$4OH^{-} \longrightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow + 4e$$

为了达到防护装饰目的，对镀层的基本要求是：①镀层完整，结晶致密，孔隙率小；②与基体结合力好；③具有良好的使用特性；④符合规定要求的厚度，而且均匀。

金属电沉积过程实际上是金属或其络合离子在阴极上还原成金属的过程，由于镀层金属和一般金属一样，具有晶体结构，所以电沉积过程又叫电结晶过程。金属的电结晶过程包括以下三个步骤。

1）传质过程　放电金属离子或金属络合离子从电解液中，通过扩散、对流、电迁移等步骤，不断输送至电极表面。

2）电化学过程　金属离子或金属络合离子脱水，并吸附在阴极表面上放电，还原成金属原子的过程。

3）结晶过程　金属原子在阴极上排列，形成一定形式的金属晶体。结晶通常分两步进行：细小晶核的形成和晶核长大成为晶体。

结晶的粗细由晶核的形成速度和晶核的长大速度所决定。如果晶核的形成速度较晶核的长大速度快，则生成的结晶数目较多，晶粒较细，较致密；反之，晶粒就较粗。

（2）单金属电沉积的条件

对于单金属来说，其沉积电位等于它的平衡电位与过电位之和，可表示为：

$$E_{析} = E_{平} + \eta$$

$$E_{析} = E^{0} + (RT/nF)\ln a + \eta$$

式中，$E_{析}$ 为沉积电位，V；$E_{平}$ 为平衡电极电位，V；n 为参加反应的电子数；η 为金属离子在阴极上放电的过电位，V，这由电极过程动力学因素以及有关参数所决定；a 为金属离子的平均活度。

如果知道了金属的平衡电位和析出过电位，就可求出该金属的析出电位。

2　表面预处理

电镀前的基体表面状态和清洁程度是保证镀层质量的先决条件。如果基体表面粗糙、锈蚀或有油污存在，将不会得到光亮、平滑、结合力良好和耐蚀性高的镀层。实践证明，当镀层出现鼓泡、脱落、花斑和耐蚀性差等现象时，大多是由于前处理不当造成的。因此，要想得到高质量的镀层，必须加强镀前预处理的管理，按工艺要求严格执行。

金属零部件电镀前的表面处理工艺，主要有以下几个方面：

1）粗糙表面整平　包括磨光、抛光（机械抛光、化学抛光和电化学抛光）、滚光和喷砂等。

2）脱脂　包括有机溶剂脱脂、化学脱脂和电化学脱脂等。

3）浸蚀　强浸蚀、电化学浸蚀和弱浸蚀。

由于金属部件的材料种类繁多，其表面状态也不相同，对镀层质量的要求也不一样，所以要根据基体的特性、表面状态及对镀层的质量要求，有针对性的选择适宜的镀前处理工艺。

2.1　粗糙表面的整平

（1）磨光和机械抛光

为了降低基体表面的粗糙度，常用的整平方法是磨光和抛光。

1）磨光　磨光的主要目的是使金属部件粗糙不平的表面得以平坦和光滑，还能除去金属部件的毛刺、氧化皮、锈蚀、砂眼、气泡和沟纹等。

磨光是通过装在磨光机上的弹性磨轮来完成的。磨轮的工作面上用胶黏覆磨料，磨料的细小颗粒像很多切削刀刃，当磨轮高速旋转时，被加工的部件轻轻的压向磨轮工作面，使金属部件表面的凸起处受到切削，使表面变得平坦、光滑。磨光适用于一切金属材料，其效果主要取决于磨料的特性、磨轮的刚性和磨轮的旋转速度。

磨光使用的磨料：只要具有较高的硬度、一定的韧性和切削能力的材料都可以做磨料。通常使用的有人造刚玉（即90%～95%氧化铝）和金刚砂（碳化硅）以及石英砂和氧化铬等。人造刚玉具有一定的韧性，脆性较小，粒子的棱面较多，所以应用较广。

根据磨料的粒度可分为若干等级，磨料粒度通常是按筛子的号码来划分的，而筛子的号码则用单位面积上的孔数来表示（即每平方厘米的孔数）。筛子的号码越大，筛孔越小。磨料的号数越大，颗粒越细；号数越小，则颗粒越粗。

磨光使用的磨轮：磨轮多为弹性轮，一般使用皮革、毛毡、棉布、呢绒线、各种纤维织品及高强度纸等材料，用压制法、胶合法或缝合法制做而成，并具有一定的弹性。磨轮分为软轮和硬轮两种，这和使用材料的性质和材料的组合与缝制方法有关。对于硬度较高和形状简单、粗糙度大的部件，应采用较硬的磨轮；对于硬度低（如有色金属）和形状复杂、切削量小的部件，应采用较软的磨轮（弹性较大的），以免造成被加工部件的几何形状发生变化。

磨轮的旋转速度：磨光的效果与磨轮的旋转速度有密切关系。当被磨光的部件材料越硬，表面的粗糙度要求越低时，磨轮的圆周速度应该越大。圆周速度越低，则生产效率也低；圆周速度过高，磨轮易损坏，使用寿命短，所以磨轮的圆周速度应选择适当。



2）机械抛光　机械抛光的目的是为了消除金属部件表面的微观不平，并使它具有镜面般的外观，也能提高部件的耐蚀性。它可用于金属部件镀前的表面处理，也可用在镀后的精加工。

机械抛光是利用装在抛光机上的抛光轮来实现的，抛光机和磨光机相似，只是抛光时用抛光轮，并且转速更高些。抛光时，在抛光轮的工作面上周期性地涂抹抛光膏，同时，将加工部件的表面用力压向高速旋转的抛光轮工作面，借助抛光轮的纤维和抛光膏的作用，使表面获得镜面光泽。

抛光轮通常是由棉布、亚麻布、细毛毡、皮革和特种纸等缝制成薄圆片，为了使抛光轮能有足够的柔软性，缝线和轮边应保持一定的距离。

抛光膏是由金属氧化物粉与硬脂、石蜡等混合，并制成适当硬度的软块。根据金属氧化物的种类不同，一般抛光膏可分为三种。

① 白膏。由白色高纯度的无水氧化钙和少量氧化镁粉制成。

② 红膏。由红褐色的三氧化二铁粉末制成。

③ 绿膏。由绿色的三氧化二铬粉制成。

白膏中的氧化钙粉非常细小，无锐利的棱面，适用于软质金属的抛光和多种镀层的精抛光。红膏中的三氧化二铁具有中等硬度，适用于钢铁部件的抛光，也可用于细磨。绿膏中的三氧化二铬是一种硬而锋利的粉末，适用于硬质合金钢及铬镀层的抛光。

抛光时，抛光轮的圆周速度应比磨光的速度快，对不同的金属材料采用不同的圆周速度。抛光生铁、钢、镍和铬时，采用 30～35 m/s；抛光锌、铅、铝及其合金时采用 18～25 m/s；一般抛光轮的平均转速为 2 000～2 500 r/min。

抛光过程的机理与磨光不同，抛光时没有明显的金属被切削下来，因此不应有明显的金属消耗。抛光的机理可认为是：在抛光时，抛光轮高速旋转，金属部件与抛光轮摩擦产生高温，使部件塑性提高，在抛光力的作用下，金属表面产生塑性变形，凸起的部分被压向凹处，使微凹处填平，从而使细微不平的表面进一步得到改善。抛光膏的化学成分及抛光时周围的介质也起一定作用，在抛光过程中与被抛光的金属发生化学反应。例如，大多数金属在空气中能迅速的形成一层薄的氧化膜。以铁为例，在 0.05 s 的时间内，即可形成厚度约为 0.0 014 μm 的一层氧化膜，这层氧化膜被抛去后，新的金属表面又迅速被氧化，继而又被抛去，这样反复进行抛光，最后就能得到平整、光亮的抛光表面。

（2）滚光和光饰

滚光是将部件和磨料放在滚筒机或钟形机中进行滚磨，以除去部件表面的毛刺、粗糙和锈蚀产物，并使表面光洁的加工过程。滚光时除了加入磨料外，还经常加入一些化学试剂，如酸和碱等。因此，滚光过程实质是金属部件、磨料以及化学试剂的共同作用，将毛刺和锈蚀等除去的过程。它也可以代替磨光和抛光。滚光又可分为普通滚光和离心滚光等，都是利用滚动和振动原理的高能光饰方法。

1）普通滚光　它是将部件和磨料等放入滚筒中，低速旋转滚筒，靠部件和磨料的相对运动及摩擦效应。滚光的效果与滚筒的形状、尺寸、转速、磨料、溶液的性质，部件材料性质及形状等有关。多边形滚筒比圆形滚筒好，因为多边形滚筒转动时部件容易翻滚，相互碰撞的机会增加，可以缩短滚光时间和提高滚光效率。常用的滚筒多为六边形和八边形，滚筒的直径可根据加工部件的大小来选择。

滚光速度和时间。滚筒的旋转速度与磨削量成正比，但超过一定数值后又会下降，这是因为速度过高时，部件会被离心力带到滚筒上端和边缘，减少了相互摩擦的机会。一般旋转速度控制在 20～45 r/min 范围内。

滚光用的磨料有石英砂、铁砂、钉子尖、陶瓷片、浮石和皮革角等。为了使部件表面的凹处获得光泽，还需加入酸性或碱性物质以及促进剂等。

2）离心滚光　它是在普通滚光的基础上发展起来的高能表面整平方法。在转塔内放置一些滚筒，内装零部件和磨削介质等。当工作时，转塔高速旋转，而转筒则以较低的速度反方向旋转。转塔旋转时产生的离心力，使转筒中的装载物压在一起，从而使磨料介质对零部件产生滑动磨削，能起到去毛刺和整平的效果。

光饰又可分为振动光饰和离心光饰等，振动光饰应用的相对比较广泛。

3）振动光饰　它是在滚筒滚光的基础上发展起来的普通光饰方法。其工作原理是把零部件放入安装在弹簧上的筒形或碗形的开口容器内，通过振动电动机或用 50～60 Hz 频率工作的电磁系统，使容器产生上下左右振动，从而使部件与磨料相互摩擦，达到光饰的目的。使用的设备主要是筒形或碗形容器及振动装置。振动光饰效率比普通滚光高的多，适用于加工比较大的零部件。但不适于加工精密和脆性大的部件，其振动频率的范围是 16～60 Hz，通常采用 20～30 Hz，振动幅度的范围是 2～10 mm，一般采用 3～6 mm。

筒形振动机有三种结构形式，如图 7.1-4，将图 a 形改成图 b 和图 c 的形状，可避免在工作时部分零件的回流现象，形成更均匀的流动。产生振动的驱动系统改用两个转动轴，使零部件和磨料介质有更均匀和更快的磨削作用；用偏心轮代替偏置重块，以得到比较稳定的振动作用；将偏置重块或偏心轮按放在筒底两侧或筒底上部。

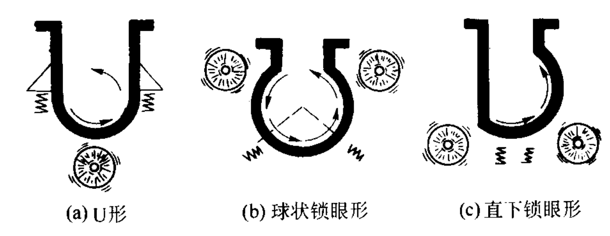


图 7.1-4　筒形振动机结构示意图

碗形振动机结构见图 7.1-5，一个碗形容器安放在弹簧上，由容器中心垂直轴上的偏置重块把振动传给容器，使零部件和磨料介质在容器中以一定方向作螺旋运动，如图 7.1-5a 所示。在图 7.1-5b 中，容器上放置一个挡料圈，并放置过滤筛网，当磨削运行了一周的部件与磨料介质到达挡料圈以后，便被送到过筛网上，从而可使部件和磨料介质自动分离。

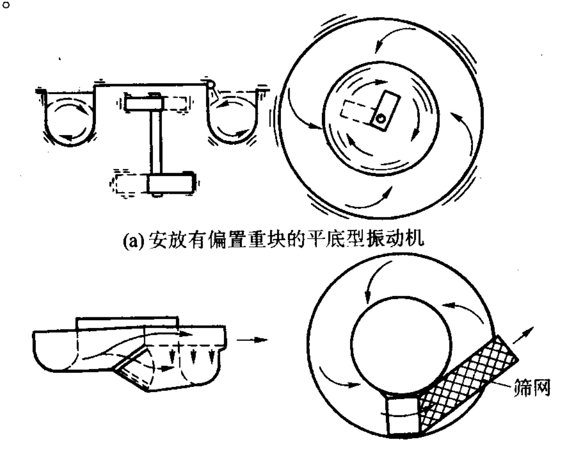


图 7.1-5　碗形振动机结构示意图

4）离心光饰　又称为离心盘光饰，也是一种高能光饰方法，其主要结构部分是圆筒形容器、碗形盘和驱动系统。圆柱筒固定不动，在它的下部装有一个由驱动系统带动的，能高速旋转的碗形盘。将磨料和介质放入筒内，当工作时由于盘的旋转，使装载物沿着筒壁向上运动，其后又靠部件的自身重量，从筒的中心滑落到离心盘中部，如此反复使装载物呈圆筒形运动，从而对零部件产生磨削光饰作用。使用这种方法，也可在加工过程中对零部件的加工质量进行检查。

离心盘光饰是在固定不动的圆柱筒下部装有一个高速旋转的碗形盘，部件和磨料介质放入筒内，由于盘的旋转，使装载物沿筒壁向上运动，其后因部件的自重而从筒的中心滑落到离心盘中部，如此反复，使装载物呈圆筒形运动，从而对零部件产生磨削和光饰作用。

（3）喷砂和喷丸

1）喷砂　喷砂是用压缩空气将砂子喷射到工件上，利用高速砂粒的动能，除去部件表面的氧化皮、锈蚀或其他污物。

喷砂可分为干喷砂和湿喷砂两种。干喷砂加工比较粗糙，两种应用方法相似。较精密的加工常用湿喷砂，且污染小。油污重的部件在喷砂前应先脱脂。

干喷砂用的磨料是石英砂、钢砂、氧化铝和碳化硅等，应用最广的是石英砂。加工时要根据部件材料、表面状态和加工的要求，可选用不同粒度的磨料。

湿喷砂所用磨料和干喷砂相同，可先将磨料和水混合成砂浆，磨料一般占20%～35%（体积分数），要不断搅拌以防沉淀，用压缩空气压入喷嘴喷向加工部件。

2）喷丸　喷丸与喷砂相似，只是用钢铁丸和玻璃丸代替喷砂的磨料。喷丸能使部件产生压应力，而且没有含硅的粉尘污染。主要用于：

① 使部件产生压应力，以提高其疲劳强度和抗应力腐蚀的能力。

② 可代替一般冷、热成形工艺；并对扭曲的薄壁件进行校正。

使用喷丸的硬度、大小和速度要根据不同的要求来进行选择。

2.2　脱脂

金属部件在镀前的表面状态，几乎是不可避免地要沾附油污。沾附的油污可分为三种类型：即矿物油、植物油和动物油。按油脂的化学性质又可分为两类：即可皂化油和不可皂化油。所有的动物油和植物油的化学成分主要是脂肪酸和甘油酯，它们都能和碱作用生成肥皂，故称为可皂化油；矿物油主要是各种碳氢化合物，不能和碱起作用，故称为不可皂化油，例如凡士林、石蜡和各种润化油等，均属此类。

常用的脱脂方法：有机溶剂脱脂、化学脱脂和电化学脱脂，也可将以上方法联合使用，以达到更好的效果。若在超声波场中脱脂，可进一步提高溶剂脱脂和化学脱脂的速度和效果。其他还有超声波脱脂，其特点是对基体腐蚀小，脱脂和净化效率高，对复杂及有细孔、不通孔的部件特别有效。

（1）有机溶剂脱脂

常用的有机溶剂有汽油、煤油、苯、甲苯、丙酮、三氯乙烯、三氯乙烷、四氯化碳等。其中汽油、煤油、苯类、丙酮等属于有机烃类溶剂，对大多数金属没有腐蚀作用，但都是易燃液体，使用时要注意通风和防火，苯类还有较大的毒性，使用时应注意。三氯乙烷、四氯乙烷和四氯化碳等也属于有机烃类溶剂，但不易燃，可在高温下进行操作，具有一定的毒性，需要在密闭的容器中进行操作，并要注意通风。

有机溶剂脱脂的特点是对皂化油和非皂化油均能溶解，一般不能腐蚀金属部件。脱脂快，但不彻底。需用化学方法和电化学方法补充脱脂。有机溶剂易燃、有毒、成本较高。该法适用于形状复杂的小部件、有色金属件、和油污严重的部件以及易被碱溶液腐蚀的部件。

三氯乙烯（或三氯乙烷）脱脂需使用专用设备，溶剂可以再生和循环使用，三氯乙烯不仅可以进行浸泡法脱脂，也可用蒸汽法脱脂。在国外多用三槽式设备，其原理见图7.1-6，第一槽加温浸泡，溶解大部分油脂。第二槽用比较干净的冷液除去第一槽浸泡后残留的油脂和污垢物。第三槽进行最后蒸汽脱脂。也可在浸泡槽底部引入超声波，以加速脱脂效率。但要注意的是三氯乙烯在光、热、氧和水的作用下，特别是在铝、镁等金属的强烈催化下，容易分解出剧毒的光气和强腐蚀性的氯化氢，因此，在操作中应避免将水带入槽中，避免日光直射，而且要及时捞出掉入槽中的铝和镁等金属，并应有良好的通风设备。

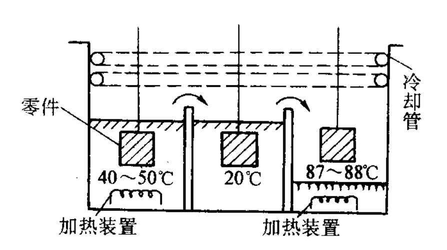


图7.1-6　三槽式溶剂脱脂装置

（2）化学脱脂

化学脱脂是利用热碱溶液对油脂进行皂化和乳化作用，以除去可皂化性油脂；同时利用表面活性剂的乳化作用，以除去非皂化性油脂。该方法的主要特点是：操作比较容易，设备简单，价格便宜，成本低，但脱脂时间较长，能适用于一般的金属部件脱脂。

通常将化学脱脂分为：碱性脱脂、酸性脱脂和低温多功能脱脂等。

1）碱性脱脂　目前生产上大量使用的脱脂方法是碱性脱脂。这种方法的实质是依靠皂化和乳化作用，前者可以除去动植物油，后者可以除去矿物油。现分别简单介绍一下皂化和乳化作用。

皂化作用就是将可皂化油和碱溶液发生化学反应生成肥皂的过程，其反应式如下：

$$\underset{\text{油脂}}{(RCOO)_3C_3H_5} + \underset{\text{碱}}{3NaOH} = \underset{\text{肥皂}}{3ROONa} + \underset{\text{甘油}}{C_3H_5(OH)_3}$$

当R中含有17～21碳原子的烃时叫硬脂，硬脂发生皂化反应的生成物就是普通的肥皂（即硬脂酸钠）。当有油污的部件放入碱性脱脂溶液中时，可皂化油与碱发生皂化反应，生成物为肥皂和甘油，都能很好的溶解在水中。

乳化作用就是两种互不相溶的的液体形成乳浊液的过程。其中一种液体呈极细小的液滴分散在另一种液体中。靠乳化作用除去油脂，脱脂液中必须加入乳化剂。脱脂液中常用的乳化剂有水玻璃、肥皂和表面活性剂（如乳化剂，烷基芳基聚乙二醇谜）等。

乳化剂是一种表面活性剂，它的分子上有两种类型的官能团，一种是极性的亲水基团，另一种是非极性的憎水亲油基团。在去脂过程中，乳化剂的憎水基团吸附在油和溶液的界面上，并与部件的油发生亲和作用；而亲水基团则与溶液接近，并与水相结合。如水玻璃（即硅酸钠），其结构式为

$$O = Si\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown ONa \end{matrix}$$

氧原子的一端是憎水的，吸附时向着油；而另一端是亲水的，吸附时向着水溶液。由于在油－液界面吸附的结果，就



使油-液界面的表面张力比不加乳化剂时大大降低了。因界面张力降低，就使油-液的接触面可以增大，于是油变成小油滴分散在溶液中。这个过程就叫乳化作用，这种作用也使溶液对金属表面的润湿性增大。

碱性脱脂溶液通常含有以下组分：氢氧化钠、碳酸钠、磷酸三钠、焦磷酸钠、硅酸钠以及其他表面活性剂等见表 7.1-3。各组分的作用及影响因素如下。

① 氢氧化钠。它是一种强碱，具有很强的皂化能力，它是保证皂化作用进行的主要组分。当溶液中氢氧化钠的含量低，pH 值小于 8.5 时，皂化反应几乎不能进行，而且在 $pH<10.2$ 情况下肥皂将发生水解，所以一般脱脂液的 pH 值不能低于 10。氢氧化钠含量过高时，肥皂的溶解度反而降低，而且会使金属表面发生氧化。对于黑色金属，脱脂液的 pH 值应保持在 12～14 范围内；对有色金属和轻金属的 pH 值保持在 10～11 最适宜，不能用太浓的氢氧化钠溶液。溶液中氢氧化钠的含量一般不超过 100 g/L。当皂化反应进行时，氢氧化钠不断被消耗掉，此时碳酸钠和磷酸三钠将发生水解产生氢氧化钠，以补充其消耗。

② 碳酸钠和磷酸三钠。都具有一定的碱性，并有一定的缓冲作用，对铝、锌、锡等两性金属没有显著的腐蚀作用。碳酸钠能吸收空气中的二氧化碳，部分转变为碳酸氢钠，对溶液的 pH 值有良好的缓冲作用。磷酸三纳的去脂和缓冲作用都比较好，并有一定的乳化能力和对硬水的软化作用。其本身水洗性好，还能帮助水玻璃被水洗掉。

③ 硅酸钠（又称水玻璃）。能起乳化作用的物质叫乳化剂。它在脱脂液中起促进乳化、加速去脂的作用。硅酸钠过去是一种较好的乳化剂，易溶于水，但不易洗去。水玻璃由氧化钠（Na_2O）和二氧化硅（SiO_2）按一定比例组成，通常 $Na_2O:SiO_2=1:(2\sim3)$。硅酸钠对金属还有一定的缓蚀作用，但是由于它的洗去性不好，故含量不易过高。

④ 有机乳化剂。乳化剂一般都是表面活性物质，它的去脂作用与其分子结构有关。常用的乳化剂有：OP-10、平平加 A-20、TX-10、O-20、HW 和 6501、6503 等。

乳化剂 OP-10（辛基酚聚氧乙烯谜）和 TX-10（仲辛烷基酚聚氧乙烯谜）都是良好的非离子型表面活性剂，在酸性或碱性中都有良好去脂效果，但不易从部件上洗去。用量不易过高，一般在 1～5 g/L 范围内。

平平加系列的乳化剂有 A-20（高级醇聚氧乙烯谜）和 O-20（月桂醇环氧乙烷聚合物）也是非离子型表面活性剂。对动植物油和矿物油均有良好的乳化作用，其分散、洗净能力强。

乳化剂 6501（十二烷基二乙醇酰胺）和 6503（十二烷基二乙醇酰胺磷酸酯）都是良好的乳化剂、发泡剂。都是良好的非离子型表面活性剂，用于硬水，性能稳定，不会被钙、镁离子沉淀。其用量一般在 5～30 mL/L 范围内。

HW 高温匀染剂（脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠） 由平平加经磺化而成，除保留有平平加的优点外，还引入磺酸基，故有较高的浊点，适宜于在较高温度下脱脂使用。

表 7.1-3 碱性脱脂液组成及工艺条件 $g\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	钢铁			铜及其合金		铝及其合金		锌及其合金	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
氢氧化钠（NaOH）	50～100	40～60	20～40	8～12		10～15			
碳酸钠（Na_2CO_3）	25～35	25～35	20～30	50～60	10～20		15～20	15～30	20～25
磷酸三钠（$Na_3PO_4\cdot12H_2O$）	25～35	25～35	5～10	50～60	10～20	40～60		15～30	
硅酸钠（$NaSiO_3$）	10～15		5～15	5～10	10～20	20～30	10～20	10～20	20～25
三聚磷酸钠（$Na_3P_3O_{10}$）							10～15		15～20
OP 乳化剂			1～3		2～3		1～3		
YC 除油添加剂		10～15							10～15
温度/℃	80～95	60～80	80～90	70～80	70	60～80	60～80	60～80	40～70

注：YC 脱脂添加剂是上海永生助剂厂产品。

2）酸性脱脂　酸性脱脂通常是由无机酸和（或）有机酸中加入适量的表面活性剂混合配制而成，这是一种脱脂-除锈一步法工艺。该法仅适用于有少量油污的金属部件。金属部件在这种脱脂液中，表面上的锈蚀氧化层溶于浸蚀液中，而油污则借助于表面活性剂的乳化作用被除去，这样可同时达到脱脂和去锈的目的。这种工艺比较简单，设备用量少，节约占地面积、水和原材料。常用的几种工艺有：

① 硫酸（H_2SO_4 $d=1.84$）80～140 mL/L，平平加乳化剂 15～25 mL/L，硫脲 1～2 mL/L，温度 70～85℃。适用于表面附有氧化皮及少量油污的黑色金属部件。

② 盐酸（HCl $d=1.19$）185 mL/L，OP 乳化剂 5～7.5 g/L，乌洛托品 5 g/L，温度 50～60℃，适用于表面附有疏松锈蚀产物及少量油污的黑色金属部件。

③ 硫酸（H_2SO_4 $d=1.84$）35～45 mL/L，盐酸（HCl $d=1.19$）950～960 mL/L，乳化剂 1～2 g/L，乌洛托品 3～5 g/L，温度 80～95℃。适用于表面附有氧化皮及少量油污的黑色金属部件。

④ 硫酸（H_2SO_4 $d=1.84$）100 mL/L，OP 乳化剂 25 g/L，温度室温。适用于铜和铜合金部件。

3）低温多功能脱脂　通常使用的高温碱性脱脂工艺存在着温度高（70～96℃）、效率低、耗能大、污染环境等缺点。现已开发出多种不同类型的低温高效碱性脱脂剂。这类脱脂剂主要包括两类，即碱性组分和表面活性剂组分。一般碱性组分占质量分数 76%，其他还有清洗促进剂和缓蚀剂等。

① 碱性组分。主要是碱金属或碱土金属的氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐以及它们的混合物。其中氢氧化钠、磷酸钠和焦磷酸钠是关键成分。而磷酸钠具有特殊的作用，它除了脱垢、乳化及软化水以外，其脱脂效果明显提高。三聚磷酸钠有较好的软化水的作用，能络合一些金



属离子，并能在漂洗中防止沉淀和结垢。

② 表面活性剂。常用的非离子型表面活性剂有平平加、乳白灵 A、OP－10、TX－10 等。阴离子表面活性剂有羧酸盐类、硫酸脂盐、磺酸盐等。

脱脂剂的组成及选用应根据被清洗脱脂的金属材料的性质、油污种类以及脱脂时所采用的方法等来确定。其脱脂原理：可认为在脱脂中除了皂化和乳化作用外，更强调表面活性剂的润湿、渗透和剥离作用。当脱脂液沿着金属－油污界面渗透，并逐步取代油污相，使金属相被润湿，从而迫使大量油污被卷离，且被卷离的油污立即浮到液面。因而人们可以通过对碱、表面活性剂、清洗促进剂和缓蚀剂等组分的合理选择和组配，达到最佳的协同效应，于是在低温条件下（一般在 20～60℃）也能达到较好的脱脂效果。目前在国内已有不少厂、所和公司已开发出多种类型的低温高效能脱脂剂，可供用户选择使用。

（3）电化学脱脂

将欲脱脂的部件用挂具置于阴极或阳极上，并浸入脱脂溶液中，通以直流电，这种脱脂的方法称为电化学脱脂或电解脱脂。电化学脱脂溶液的组成和化学脱脂溶液差不多，脱脂液的浓度可以更低些，通常用镍板和镀镍铁板作为第二电极，它只能起导电作用。

电化学脱脂的特点是脱脂效率高，能除去部件表面的浮灰和浸蚀残渣等机械杂质，阴极脱脂易渗氢，深孔内油污去除较慢，并需有直流电源。该法适用于一般部件的脱脂或阳极去除浸蚀残渣。生产实践证明，电化学脱脂的速度和效果比化学脱脂要高数倍，而且油污去除的效率比较高，也比较干净。

电化学脱脂的机理可简述如下。当粘附油的金属部件进入电解槽内时，油与碱液之间的界面张力将大大地降低，油膜便产生裂纹。同时，由于通电使电极极化，电极与碱液间的表面张力降低，溶液对金属的表面的润湿性增加，溶液便从油膜不连续处和裂纹处对油膜产生排挤作用。因此，油对金属表面的附着力大大减弱，同时在电流的作用下，电极上发生电极反应，生成氢气和氧气，其反应式如下。

当金属部件作为阴极时，阴极放出氢气：$4H_2O + 4e = 2H_2\uparrow + 4OH^-$

当金属部件作为阳极时，阳极放出氧气：$4OH^- - 4e = O_2\uparrow + 2H_2O$

放出的这些氢气和氧气以大量小气泡的形式逸出，对溶液产生强烈的搅拌和撞击作用，于是油膜被撕裂分散成很多细小的油珠，而小气泡又容易滞留在油珠上，当气泡逐渐长大到一定尺寸后，就带着小油珠离开电极表面进入溶液，并上升到溶液表面。析出的气体对溶液产生强烈的搅拌作用，使油污被强烈的乳化，从而油污被除去。

电化学脱脂方式有三种：即阴极脱脂、阳极脱脂和换向阴阳极交换脱脂。

1）阴极脱脂　阴极脱脂时，在阴极产生氢气气泡小而多，比阳极上产生的气泡多一倍，因而阴极脱脂比阳极脱脂的速度快，脱脂的效果也好。但由于阴极上产生大量的氢气，会有一部分渗入到钢铁基体，使钢铁部件因渗氢而产生氢脆。因此，对高强钢和螺栓、弹簧垫圈、弹簧片等钢铁部件不能使用。对于其他金属材料，为了尽可能减少渗氢，进行阴极脱脂时，可采用相对较高的电流密度，以减少阴极脱脂的时间。另外，阴极脱脂还可能使某些金属杂质在金属部件上析出，如果不处理就去电镀，则会影响镀层质量。

2）阳极脱脂　阳极脱脂析出的气泡相对较少，气泡较大，故乳化能力较弱。阳极脱脂时析出的氧气容易使金属表面氧化，甚至某些油污也被氧化，以致难以除去。此外，有些金属或多或少地会发生阳极溶解。所以，有色金属及其合金不宜采用阳极脱脂。

3）阴阳极联合脱脂　鉴于阴极脱脂和阳极脱脂各有优缺点，生产中多采用阴阳极联合脱脂的方法，以取长补短。在联合脱脂时一般先进行阴极脱脂，随后转为短时间的阳极脱脂，这样既可利用阴极脱脂快的优点，又可减少或消除渗氢。

应该指出的是电化学脱脂的碱度通常比化学脱脂要低一些，因为皂化作用不是主要的。另外，可不必加乳化剂。如果使用乳化剂，由于气体逸出，会在溶液界面上形成大量泡沫，会阻碍氢气和氧气的逸出，当接触不良而打火花时，易造成爆炸事故。电化学脱脂工艺见表 7.1-4。

表 7.1-4　电化学脱脂溶液的组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	钢铁			铜及其合金			锌及其合金		铝及其合金
	1	2	3	4	5	6	7	8	
氢氧化钠（NaOH）	10～30	40～60	20～30	10～15		5～10		0～5	10
碳酸钠（Na_2CO_3）		60	10～20	20～30	20～40	10～20	5～10	0～20	
磷酸钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$）		15～20		50～70	20～40		10～20	20～30	
硅酸钠（Na_2SiO_3）	30～50	3～5	30～50	10～15	3～5	20～30	5～10		40
表面活性剂（40%烷基磺酸钠）			1～2			1～2			5
三聚磷酸钠（$Na_5P_3O_{10}$）									40
温度/℃	80	7～80	60	70～90	70～80	60	40～50	40～70	
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	10	2～5	10	3～8	2～5	5～10	5～7	5～10	
阴极脱脂时间/min	1		1～2	5～8	1～3	1	0.5	5～10	
阳极脱脂时间/min	0.2～0.5	5～10		0.3～0.5					

注：1 号阴极脱脂和阳极脱脂交替进行；5 号铝、镁、锌也适用；8 号铝合金也适用，溶液中应加入适量的缓蚀剂和较多的表面活性剂。

（4）超声波脱脂

超声波脱脂是利用超声波振荡使脱脂液产生大量的小气泡，这些小气泡在形成、生长和析出时产生强大的机械力，促使金属部件表面粘附的油脂、污垢迅速脱离，从而加速脱脂过程，缩短脱脂时间，并使得脱脂更彻底。

超声波使用的频率是大于 16 kHz/s 的声波，由于超声波产生的机械能可使溶液内产生许多真空的空穴。这些空穴在产生和闭合时，能使溶液产生强烈的震荡，于是对金属部件



表面油污产生强大的冲击作用，有助于油污脱离工件表面。

超声波脱脂特点是对基体腐蚀小，脱脂和净化效率高，对复杂及有细孔、盲孔的部件特别有效。适用于溶剂脱脂、化学脱脂、电化学脱脂和酸性脱脂等方法。使用超声波可降低脱脂液的温度和浓度，并能一步或分步达到脱脂的效果。

(5) 乳化液脱脂

在煤油、汽油或其他有机溶剂中加入适量的表面活性剂和一定量的水，经过搅拌形成乳化液。这种乳化液的脱脂效果接近有机溶剂，有较强的脱脂能力，特别对重油的去除有显著的作用。还具有不会燃烧和溢出气体少的优点。常用的脱脂液组成及工艺条件见表7.1-5。

表7.1-5 乳化液组成及工艺条件 $g\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3
煤油	89.0		60
粗汽油		82	
三乙醇胺 [$N(C_2H_5O)_3$]	3.2	4.3	5
三氯乙烯 (C_2HCl_3)			20
表面活性剂	10		15
水 (H_2O)	余量	余量	余量
温度/℃	20~40	20~40	20~40

2.3 浸蚀

将金属部件浸入到酸、酸性盐和缓蚀剂等溶液中，以除去金属表面的氧化膜、氧化皮和锈蚀产物的过程称为浸蚀或酸洗。根据浸蚀方法的不同，可分为化学浸蚀和电化学浸蚀。依靠浸蚀液的化学作用将金属表面的锈和氧化物除去的方法，称为化学浸蚀；若将被浸蚀部件浸入到浸蚀液中，并通以直流电的浸蚀方法，则称为电化学浸蚀。

若根据浸蚀的用途和目的又可分为一般浸蚀、强浸蚀、光亮浸蚀和弱浸蚀等。分别介绍如下。

1）一般浸蚀　在一般情况下，能除去金属部件表面上的氧化皮和锈蚀产物即可。

2）强浸蚀　对于一般浸蚀难以达到目的时，采用强浸蚀，采用的酸浓度比较高，它能溶去表面较厚的氧化皮和不良表面组织、碳层、硬化表层和疏松层等，达到粗化表面的目的。

3）光亮浸蚀　一般仅能溶解金属部件上的薄层氧化膜，去除浸蚀残渣和挂灰，并降低零部件的表面粗糙度。光亮浸蚀和化学抛光没有严格的界限，仅在光亮程度上有所区别，化学抛光的要求更高一些，通常所用的化学抛光溶液一般都可用于光亮浸蚀。

4）弱浸蚀　金属部件一般在进行强浸蚀或一般浸蚀后，进入电镀槽之前进行弱浸蚀，主要用于溶解零部件表面上的钝化薄膜，使表面活化，以保证镀层与基体金属的牢固结合。该工序之后，不允许金属部件在空气中停留时间太久，且要保持湿润，否则不能保证镀层的结合力和质量。

电化学浸蚀的特点：电化学浸蚀可分为阴极浸蚀和阳极浸蚀。在电化学浸蚀时，金属部件在阴极上加工的叫阴极浸蚀；金属部件在阳极上加工的叫阳极浸蚀。对于电化学浸蚀过程，当金属部件作为阳极时，氧化皮的除去是借助于电化学和化学溶解，以及金属上析出的氧气泡的机械剥离作用。当金属作为阴极进行电化学浸蚀时，氧化皮的除去是借助于猛烈析出的氢气对氧化物的还原和机械剥离作用。

电化学浸蚀的优点是浸蚀速度快，浸蚀液消耗少，且使用寿命长。缺点是消耗电能，对形状复杂的部件，因所用浸蚀液的浓度低和分散能力低，浸蚀效果要相对差一些。对具有较厚且致密的氧化层的部件，最好先进行化学浸蚀，等疏松氧化皮后再进行电化学浸蚀。

(1) 常用浸蚀剂及其作用

1）盐酸　在常温下，盐酸对金属氧化物有很强的化学溶解作用，能有效的浸蚀多种金属，但在室温下对钢铁基体的溶解作用比较缓慢。因此，使用盐酸浸蚀钢铁部件不易发生过腐蚀和发生氢脆现象，浸蚀后的部件表面残渣也比较少，浸蚀质量较高。当浓度和温度相同时，盐酸的浸蚀速度比硫酸快1.5~2倍。盐酸去除锈蚀的能力几乎和浓度成正比，但如果盐酸体积分数超过20%时，对基体的溶解度迅速增加，比对氧化物的溶解速度要大得多。因此，生产上很少使用浓盐酸，通常使用的浓度一般在20%~60%（体积分数）的范围内。

盐酸有较大的挥发性，特别在加热时更甚，容易腐蚀设备，污染环境，所以多在室温下进行操作。

2）硫酸　在室温下硫酸对金属氧化物的溶解能力较弱，即使提高硫酸溶液的浓度，也不能显著提高硫酸溶液的浸蚀能力，且其浓度达到40%以上时，对氧化皮几乎不溶解。因此，对于钢铁件来说硫酸浸蚀液的浓度不易过高，一般控制在10%~20%（体积分数）。通常使用的最佳浓度为25%（质量分数）。若升高温度，可大大提高硫酸溶液的浸蚀能力。由于硫酸不易挥发，有利于加热操作，加热的硫酸溶液对钢铁的浸蚀能力较强，对氧化皮有较大的剥离作用。但温度也不易过高，过高时容易浸蚀钢铁基体，并引起氢脆，故一般加热到50~60℃，但不易超过75℃，还要加入适当的缓蚀剂。

硫酸广泛用于钢铁、铜和黄铜部件的浸蚀，它与硝酸混合使用，可以提高光泽浸蚀的质量，并能减缓硝酸对铜、铁基体的腐蚀速度。硫酸和铬酸及重铬酸盐一起用于铝的去氧化皮和挂灰；硫酸和氢氟酸、硝酸或二者之一混合，用于不锈钢去氧化皮。硫酸阳极浸蚀是钢铁除去氧化皮和挂灰的有效方法。

3）硝酸　硝酸是一种强氧化性酸，是多种光亮浸蚀液的重要组成部分。低碳钢在硝酸溶液中被激烈溶解，浸蚀后的表面洁净而均匀；中、高碳钢和低合金钢在上述溶液中浸蚀后，表面残渣较多，需在碱液中进行阳极处理，才能获得均匀、洁净的表面。

硝酸和氢氟酸的混合液被用来去除不锈钢、铅、铁基和镍基及钛、锆以及某些钴基合金上的热处理氧化皮。但纯硝酸却能使不锈钢和耐热钢等钝化。通常用硝酸和硫酸的混合溶液用作铜和铜合金的光泽浸蚀。

4）磷酸　磷酸是中等强度的无机酸，主要用作钢铁焊接件和组合件涂装前去除锈蚀。由于正磷酸盐和磷酸一氢盐难溶于水，因此浸蚀能力较弱。为弥补这一缺点，磷酸浸蚀溶液一般都需要加热。磷酸浸蚀液的主要优点是：浸蚀后残留在部件表面的少量溶液，能转变为不溶性磷酸盐保护膜。磷酸与硝酸、硫酸、醋酸或铬酸混合，可用于钢铁、铝、铜等金属的光泽浸蚀。

5）氢氟酸　氢氟酸能溶解含硅的化合物，对铝、铬等金属的氧化物也具有较好的浸蚀能力。因此，氢氟酸可用于铸件和不锈钢等特殊材料的浸蚀。浓度为10%左右的氢氟酸对镁和镁合金腐蚀的比较缓慢，所以也可以用作镁合金的浸蚀。但氢氟酸有剧毒，且挥发性很强，使用时要严防氢氟酸和氟化氢气体与人体皮肤接触，通风要良好，要注意安全。

6）铬酐　铬酐溶液具有很强的氧化能力和钝化能力，但对金属氧化物的溶解能力比较低。多用在消除浸蚀残渣和浸蚀后的钝化处理。铬酐有较大的毒性，能灼伤皮肤。

7）缓蚀剂　在浸蚀液中加入缓蚀剂，可以减少基体金



属的溶解腐蚀，防止基体金属过腐蚀，并可减少氢脆。

缓蚀剂的作用：通常认为是由于缓蚀剂能吸附在暴露金属活性表面上，提高了析氢的过电位，从而减缓了金属的腐蚀。但缓蚀剂一般不能被金属的氧化物吸附，因此，不影响氧化物的溶解。有些缓蚀剂如若丁等在金属表面上吸附的比较牢固，清洗时不易洗净，则会影响镀层的结合力或抑制氧化和磷化等反应的进行，因此，浸蚀后的金属部件应认真清洗。

缓蚀剂的种类很多，一般都是含硫或含氮的有机化合物。常用的缓蚀剂有：磺化动物蛋白、皂角浸出液、若丁、硫脲、硫胺、六次甲基四胺（常用于盐酸浸蚀液）及氯化亚锡等。目前从天然蛋白质、明胶、鱼粉、棉饼水解物制成的缓蚀剂，对碳钢在硫酸中的浸蚀具有良好的缓蚀作用。

（2）常用的金属浸蚀方法

1）钢铁部件的强浸蚀　钢铁是容易被氧化和腐蚀的金属。钢铁表面上常见的氧化物有氧化亚铁（灰色 FeO）、三氧化二铁（赤黄色 Fe_2O_3）和四氧化三铁（蓝黑色 Fe_3O_4）等。从铁锈的组织结构来看，最外层是疏松的三氧化二铁，依次是四氧化三铁和氧化亚铁，越向内越紧密。其中氧化亚铁和含水的三氧化二铁易溶于酸，四氧化三铁和三氧化二铁难溶于硫酸和室温下的盐酸，但是当基体金属被溶解时，由于析出氢，使 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 被氢还原成低价铁的氧化物，易与酸起反应被溶解下来，或通过析出氢气泡的机械作用，将腐蚀产物剥离下来。浸蚀后的钢铁表面常留有残渣，其主要成分是 Fe_3O_4 的晶体和金属的碳化物。

为了去除钢铁表面的锈蚀，通常使用硫酸和盐酸，钢铁氧化物和酸进行的化学反应如下：

$$FeO + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

$$FeO + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 8HCl \longrightarrow FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$$

同时，铁与酸也发生反应析出氢气，其反应：

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

反应中由于氢的析出，使高价铁还原成低价铁，有利于酸与氧化物的溶解，还能加速难溶的黑色氧化皮的剥落。但析氢可能引起氢脆，故在浸蚀液中常加入适量的缓蚀剂。

含有硫酸的浸蚀液中使用的缓蚀剂有若丁、磺化煤焦油等；含有盐酸的浸蚀液中使用的缓蚀剂有六次甲基四胺（即乌洛托品、H－促进剂）、苯胺和六次甲基四胺的缩合物等。用量在 1～3 g/L 左右，过高并无显著效果。

酸的浓度和温度对浸蚀速度影响很大，随着硫酸浓度的升高，浸蚀速度加快，当硫酸质量分数达到 25% 时，速度最快；高于此浓度后，浸蚀速度反而下降，通常使用的硫酸质量分数为 20% 以下。若采用盐酸进行浸蚀，浸蚀速度也随盐酸浓度增加对基体金属的腐蚀也增加，操作时应特别注意。温度对浸蚀的影响也比较大，随温度升高，浸蚀速度加快，为防止基体金属的腐蚀和减少酸雾的逸出，在不降低缓蚀剂的作用下，温度应控制在 80℃ 以下为好。钢铁件化学浸蚀和电化学浸蚀工艺见表 7.1-6 和表 7.1-7。

表 7.1-6　钢铁部件化学浸蚀液的组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9①	10
硫酸（H_2SO_4）	120～250	100～200		150～250		600～800	30～50		75%	
盐酸（HCl）		100～200	150～350			5～15				100～150
硝酸（HNO_3）					800～1 200	400～600				
氢氟酸（HF）									25%	
磷酸（H_3PO_4）								80～120		
铬酐（CrO_3）							150～300			
氢氧化钠（$NaOH$）										
氯化钠（$NaCl$）				100～200						
缓蚀剂										
若丁	0.3～0.5	0～0.5						0.1		
温度/℃	50～75	40～65	室温	40～60	<45	<50	室温	70～80	室温	室温
时间/min	<60	5～20		1～5	3～10 s	3～10 s	2～5	5～15	至砂除尽	

① 硫酸质量分数为 98%，氢氟酸质量分数为 40%。

表 7.1-7　钢铁部件电化学浸蚀液组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	阳极浸蚀				阴极浸蚀		交流浸蚀
	1	2	3	4①	5②	6③	7
硫酸（H_2SO_4 98%）	200～250	150～250	10～20		100～150	40～50	120～150
硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7HO$）			200～30				
盐酸（HCl）				320～380		25～30	
氢氟酸（HF 40%）				0.15～0.3			
氯化钠（$NaCl$）		30～50	50～60			20～22	

续表 7.1-7

组成及工艺条件	阳极浸蚀				阴极浸蚀		交流浸蚀
	1	2	3	4①	5②	6③	7
缓蚀剂（二甲苯硫脲）			3~5				
温度/℃	20~60	20~30	20~60	30~40	40~50	60~70	30~50
电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	5~10	2~6	5~10	5~10	3~10	7~10	3~10
时间/min	10~20	10~20	10~20	1~10	10~15	10~15	4~8
电极材料	阴极为铁或铅	阴极为铁或铅	阴极为铁或铅	阴极为铁或铅	阴极用铅	阴极用铅	

① 适用于含硅铸铁。
② 或用含锑质量分数为6%~10%的铅锑合金；5号工艺适用于非弹性、非高强度部件及电解后的金属部件。
③ 适用于含硅铸铁。6号工艺还适用于形状较复杂的部件，特别适于除去氧化皮及孔隙中存在油的热处理黑皮件。

2）钢铁部件的弱浸蚀及活化　当被镀的金属部件在脱脂及强浸蚀之后，还需要进行弱浸蚀或活化处理。其目的是为了除去金属表面上极薄的一层氧化膜，使表面得到活化，以保证镀层与基体金属的牢固结合。

弱浸蚀可用化学法、电化学法或阴极活化法。通常使用化学法比较简单、方便，就是将金属部件短时间的（0.5~1 min）浸入稀酸溶液（质量分数为3%~5% H_2SO_4或HCl）中或稀的氰化钠（质量分数2%~5%）溶液中，使金属表面极薄的氧化膜溶解除去。电化学弱浸蚀用的溶液相同，但浓度低些，在电流密度为5~10A/dm^2时进行阳极处理，将氧化膜溶解掉。也可采用阴极活化，将金属部件作为阴极，进行阴极处理，使表面氧化膜在阴极还原而成金属。钢铁部件弱浸蚀见表7.1-8。

表7.1-8　一般钢铁部件的弱浸蚀　$g\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸（$H_2SO_4$98%）	30~50			15~30
盐酸（HCl）		50~80		
氰化钠（NaCN）			20~40	
温度/℃	室温	室温	室温	室温
电流密度/$A\cdot dm^{-2}$				3~5
时间/min	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1

2.4　化学抛光和电化学抛光

（1）化学抛光

在适当的溶液中，用化学的方法对金属部件进行抛光的过程称为化学抛光。化学抛光主要用来对金属部件进行装饰性加工。

1）钢铁部件化学抛光

① 低碳钢部件可在含有双氧水的弱酸性溶液中进行化学抛光。

方法1：过氧化氢（质量分数30% H_2O_2）30~50 g/L，草酸（$(COOH)_2$）25~40 g/L，硫酸（H_2SO_4）0.5 g/L，温度15~30℃，时间5~30 min，采用搅拌。

方法2：过氧化氢（质量分数30% H_2O_2）30~40 g/L，氟化氢铵（NH_4HF_2）10 g/L，尿素 $CO(NH_2)_2$ 20 g/L，苯甲酸（C_6H_5COOH）0.5~1.0 g/L，pH值2.1，润湿剂（2501，2504）0.2~0.4 g/L，温度15~30℃，时间1~2.5 min，需要搅拌。

② 对于低、中碳钢和低合金钢部件，还可采用以下溶液进行化学抛光。

磷酸（H_3PO_4）60%（体积分数），（H_2SO_4）30%（体积分数），硝酸（HNO_3）10%，铬酐（CrO_3）5~10 g/L，温度120~140℃，时间<10 min。

如果溶液中水含量过多，会导致抛光后金属表面被腐蚀和失去光泽。所以要抛光的部件必须在干燥并加热至溶液温度接近后再进入槽内。

③ 对于不锈钢的化学抛光可采用如下工艺。

硫酸（H_2SO_4）227 mL，盐酸（HCl）67 mL，硝酸（HNO_3）40 mL，水660 mL，温度50~80℃，时间3~20 min。抛光时要抖动金属部件，避免气泡在表面停留。如果在抛光液中加入甘油，可以改善和提高抛光质量。

2）铜和铜合金的化学抛光　铜和铜合金可以在磷酸－硝酸－醋酸溶液中，也可在硫酸－硝酸－铬酸溶液中进行化学抛光。铜及铜合金抛光工艺见表7.1-9。

表7.1-9　铜及其合金抛光液组成（体积分数）及工艺条件　%

组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸（$H_2SO_4$98%）	260~280 mL/L			
硝酸（$HNO_3$65%）	40~50 mL/L	10	6~8	6~30（质量分数）
磷酸（H_3PO_4 85%）		54	40~50	70~94（质量分数）
冰醋酸（HAC）		30	35~45	
铬酐（CrO_3）	180~200 g/L			
盐酸（HCl）	3 mL/L			
温度/℃	20~40	55~65	40~60	25~45
时间/min	0.5~3	3~5	3~10	1~2

注：1号适用于精密部件；2号适用于铜及黄铜部件；3号适用于铜及黄铜部件，当温度降至20℃时，可用于抛光白铜部件；4号适用于铜铁组合件。

（2）电化学抛光

电化学抛光又称电解抛光，它是将金属部件置于一定组成的溶液中进行阳极处理，以获得光亮表面的过程。电解抛光可用在金属部件镀前的表面准备，也可用作镀层的精加工，还可以作为独立的金属加工方法。电解抛光时，金属部件接阳极，通电后表面形成电阻率高的稠性黏膜，其厚度是不均匀的，表面微观凸出部分较薄，电流密度较大，金属溶解较快；而微观凹处部分较厚，电流密度较小，金属溶解较慢。由于稠性黏膜和电流密度分布不均匀，使微观凸起处减少快，微观凹处减少慢，从而使表面得到整平。电化学抛光可用于提高表面的反光系数，用于金属部件的精饰加工，用于消除表面的毛刺，还可用于制造金相磨片等。电化学抛光适用于下列材料：结构钢、工具钢、低合金钢、镍铬不锈钢、铜及其合金等。

1）钢铁件的电化学抛光　碳钢和低合金钢一般采用磷



酸－铬酐类抛光液，阴极用铅板，电源电压为 12 V。不锈钢的电化学抛光通常使用较多的是磷酸－硫酸类电解液。

在电解过程中，由于阳极溶解不断有铁离子积累，使金属部件抛光的光亮度逐渐下降，但积累的含铁质量分数（以 Fe_2O_3 计）达到 7%～8%时，需将溶液部分或全部更换。溶液中三价铬积累过多时，质量分数也不得超过 2%（Cr_2O_3），否则也会影响表面光亮度。此时，可采用大阳极面积进行电解处理，阳极用石墨，阴极最好用素烧陶瓷予以隔离。通电处理完后，除去阴极室内三价铬化合物。钢铁件电化学抛光工艺见表 7.1-10。

表 7.1-10　碳钢、合金钢和不锈钢电化学抛光液组成（质量分数）及工艺条件　%

组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸（H_3PO_4 85%）	65～70	72	65～70	11	50～60	42
硫酸（H_2SO_4 98%）	12～15			36	20～30	
铬酐（CrO_3）	5～6	23	12～14	10		
甘油（$C_3H_5(OH)_3$）				25		47
水（H_2O）	12～14	5	18～20	18	20	11
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.73～1.75		1.70～1.74	>1.46	1.64～1.75	
电压/V					6～8	15～30
阳极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	20～30	20～80	20～30	10～25	20～100	5～15
温度/℃	60～70	65～75	75～80	40～80	50～60	100
时间/min	10～15	3～5	10～15	3～10	10	30
阴极材料	铅	铅	铅	铅	铅	铅

注：1 号溶液适用于含碳质量分数低于 0.45%的碳钢；2.3.4 号溶液适用于各种类型的钢材；5.6 号溶液适用于不锈钢。

2）铜及其合金电化学抛光　铜合铜合金电化学抛光通常采用以磷酸为主的抛光液，新配的溶液要进行适当的通电处理，使溶液中含有少量的铜离子，可提高抛光效果。电化学抛光后，最好用 10%的重铬酸钾溶液在室温下浸泡 1 min；或用 2.5 g/L 的苯并三氮唑在 60℃下浸 5 min 进行钝化处理。

铜和铜合金电化学抛光液工艺见表 7.1-11。

表 7.1-11　铜和铜合金电抛光液组成及工艺条件　mL

组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸（H_3PO_4 85%）	700	765	420	670	470	350
硫酸（H_2SO_4 98%）				100	200	
乳酸（$C_3H_6O_3$ 88%）		15				
铬酐（CrO_3）/g			60			
乙醇（C_2H_5OH）						620
水（H_2O）	300	200	200	300	400	
密度/$g\cdot cm^{-3}$	1.55～1.60		1.60～1.62			
电压/V				2.0～2.2	2.0～2.2	2～5
阳极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	8～25	15～40	30～50	10	10	2～7
温度/℃	20～40	18～30	20～40	20	20	20
时间/min	5～20	3～8	1～3	15	15	10～15
阴极材料	铅	铅	铅	铅	铅	铅

注：1～3 号溶液适用于铜及铜合金；4 号适用于铜及锡含量低于 6%的铜合金；5 号适用于含锡质量分数大于 6%的铜合金；6 号适用于含铅质量分数 30%的铜合金。

2.5　难镀金属的预处理

镀前预处理主要是为了得到一个清洁而活化的表面，这是保证镀层质量的关键。通常在经过脱脂、除锈、去氧化皮和其他腐蚀产物、去涂膜以及磨光、抛光等工序的处理后，就能获得所需要的表面清洁程度。

（1）高强钢和不锈钢的预处理

1）高强钢和弹簧钢的预处理　高强钢和弹簧钢是应用比较广泛的金属材料，这类钢对氢脆比较敏感。在镀前预处理时应注意下列几点：

① 为防止高强钢和弹簧钢在电镀过程中产生氢脆，在电镀前应在其回火温度低 10～25℃的条件下保温 3 h 以上，以消除内应力。当回火温度不知道时，可在 180～200℃下保温 3 h 以上；

② 经过脱脂和强浸蚀后要进行弱浸蚀，使表面处于活化状态。一般要在 50～100 mL/L 的硫酸或盐酸溶液中和室温下浸泡 0.5～2 min。如果下一步要进行氰化物电镀，还需在电镀前将部件浸入到碳酸钠溶液（30～80 g/L）中，在室温下浸泡 10～20 s 进行中和处理。

③ 由于钢铁的电位比较负，在进入酸性镀液（如酸性镀铜）中进行电镀之前，可先预镀一层金属，如电镀氰化铜或电镀镍等。



2）不锈钢的预处理　由于不锈钢表面有一层薄而透明的氧化膜，除去后容易迅速再形成，因此按一般钢铁部件进行镀前处理，往往不能得到结合力良好的镀层。要想获得结合力良好的镀层，要特别注意活化工艺。通常采用两种活化工艺如下。

先用一般方法脱脂。然后用以下工艺浸蚀：盐酸（HCl，$d=1.18$）60 g/L，硝酸（HNO_3，$d=1.41$）130～150 g/L，氢氟酸（HF质量分数37%）2～5 g/L，加入适量缓蚀剂，室温浸蚀即可。经过浸蚀后，分别进行活化和预镀。

① 活化。阳极活化处理：硫酸（H_2SO_4，$d=1.84$）250～300 mL/L，在室温下阳极活化1.0～1.5 min，电流密度为3～5 A/dm^2。

② 预镀。盐酸（$d=1.18$）180～220 mL/L，氯化镍（$NiCl_2\cdot 6H_2O$）200～250 g/L，在室温下预镀2～3 min，电流密度为3～5 A/dm^2。注意：金属部件入镀槽后，先不通电，最好在槽内停放20～60 s。

（2）铝及铝合金的预处理

由于铝具有很强的负电性，表面极易生成氧化膜，在镀液中易受到浸蚀而被置换出被镀金属，从而影响了镀层的结合力。由于铝及铝合金种类繁多，又可能存在不同的热处理状态，因此很难找到一种通用的预处理方法。为了获得结合力良好的镀层，通常采用以下措施。

1）脱脂处理

① 有机溶剂脱脂。对于铝及其合金表面油脂较多的部件，先用有机溶剂粗脱脂，通常用的有煤油、汽油、三氯乙烯或四氯化碳等。

② 化学脱脂。其工艺如下表7.1-12。

表7.1-12　化学脱脂液组成及工艺条件　$g\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3
碳酸钠（$NaCO_3$）	30～40	23～23	30
磷酸三钠（Na_3PO_4）	50～60		30
氢氧化钠（NaOH）			2～4
海鸥洗涤剂			0.5～1 mL/L
温度/℃	60～70	70～80	80～85
时间/min	1～3	至发生氢气后30 s	按需要而定
适用范围	一般铝合金	精密部件，可不再浸碱处理	铸铝、硬铝、防锈绿等脱脂和碱浸蚀合一

③ 阴极电化学脱脂。其工艺为：碳酸钠10 g/L，三聚磷酸钠10 g/L，温度60℃，阴极电流密度10 A/dm^2，电解1 min以内。

2）浸蚀处理

① 碱浸蚀。除去自然氧化膜和粗糙表面，提高结合力，其工艺见表7.1-13。

表7.1-13　铝及铝合金碱浸蚀液的组成及工艺条件　$g\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4
碳酸钠（Na_2CO_3）			20～30	
磷酸三钠（Na_3PO_4）		30～50	30～40	
氢氧化钠（NaOH）	50～80	2～5	50～70	40～50
碳酸氢钠（$NaHCO_3$）		10～30		
硅酸钠（Na_2SiO_3）			5～10	
氟化钠（NaF）				40～60
非离子型表面活性剂		0.5～1.0		
温度/℃	60～70	50～70	70～80	40～60
时间/s	15～30	10～30	60～120	30～120
适用范围	纯铝和一般铝合金	铸铝、硬铝、防锈铝	一般硬铝	磷酸阳极化前，铝合金

② 酸浸蚀（或称出光）处理。在脱脂和碱浸蚀后，铝合金中的铁、锰、铜、镁、硅等不溶于碱，常残留于铝表面上。酸浸蚀就是为了除去残留在表面的残渣，也能达到除光的目的。酸浸蚀工艺见表7.1-14。

表7.1-14　铝及铝合金酸浸蚀液组成及工艺条件　$mL\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸（$H_2SO_4$98%）		100		
硝酸（$HNO_3$65%）	500		500～750	500
氢氟酸（HF48%）				100
氟化氢铵（NH_4HF_2）			50～120 g/L	
过氧化氢（$H_2O_2$30%）		50		
温度/℃	室温	室温	室温	室温
时间/min	0.5～1	0.5～1	0.5～1	3～10 s
适用性	纯铝 Al－Mn	大多数铝及铝合金	大多数铝及铝合金	Al－Si

3）中间预处理　当铝及铝合金表面清理干净后，应根据基体材料和镀层的不同要求进行浸锌、浸合金或盐酸预浸蚀，以获得附着力良好的镀层。

① 浸锌。浸锌处理是应用最广泛的方法。在操作时，将金属部件浸入到锌酸盐溶液中，能清除掉表面上的天然氧化膜，同时置换出一薄层致密而附着力良好的锌层。为了进一步提高基体与镀层的结合力，常采用两次浸锌。

方法1：氢氧化钠（NaOH）200 g/L，氧化锌（ZnO）30 g/L，酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$）50 g/L，亚硝酸钠（$NaNO_2$）1～2 g/L，温度25～30℃，时间40～50 s。

方法2：氢氧化钠（NaOH）120 g/L，氧化锌（ZnO）20 g/L，酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$）50 g/L，硝酸钠（$NaNO_3$）1 g/L，三氯化铁（$FeCl_3\cdot 6H_2O$）2 g/L，温度20～25℃，时间<40 s。

通常一次浸锌得到的锌层粗糙多孔，结合力还不够好，所以大都在500 mL/L硝酸中将其溶解，然后再进行第二次浸锌，所得锌层比较平滑致密，两次浸锌可在同一槽液中进行。

② 浸锌－镍合金。工艺如下：

氢氧化钠（NaOH）240 g/L，硫酸锌（$ZnSO_4$）120 g/L，酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$）120 g/L，硫酸镍（$NiSO_4\cdot 6H_2O$）60 g/L，柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7\cdot 2H_2O$）10 g/L，温度室温，时间20～30 s。最好也要采用2次浸锌－镍合金，才能保证得到结合力良好的镀层。或氢氧化钠（NaOH）100～150 g/L，硝酸钠（$NaNO_3$）2 g/L，氧化锌（ZnO）10～15 g/L，氯化镍（$NiCl_2$）15 g/L，硫酸铁 $Fe_2(SO_4)_3$2 g/L，酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$）18～45 g/L，温度18～45 g/L，时间10～30 s。同样可采用两次浸，比一次浸好。然后电镀中性镍。

③ 化学浸镍。适用于高硅铝合金，含硅质量分数13%以上的高硅铝合金，不能用浸锌方法打底。而用化学浸镍的

方法，可得到结合力优良的镀层，其工艺如下：

氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）100～400 g/L，硼酸（H_3BO_3）30～40 g/L，氢氟酸（HF质量分数40%）20～30 mL/L，温度室温，时间30～40 s。

4）化学镀镍或电镀中性镍

① 化学镀镍。适合于铸铝合金，经过洁净处理的铸铝合金件，采用化学镀镍可得到结合力良好的镀层。经过化学镀镍之后可直接镀其他金属，但在入镀前需用1:1的盐酸充分活化，否则会导致分层脱皮现象。铸铝件化学镀镍工艺如下：

硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）30 g/L，硼酸（H_3BO_3）15 g/L，次磷酸钠（$NaHPO_2$）15～20 g/L，醋酸钠（$CH_3COONa \cdot 3H_2O$）15 g/L，柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7$）10 g/L，pH值4.8～5.2，温度75～90℃，时间15～20 min。

② 电镀中性镍。经过浸镀后，为保证镍层与锌合金层的结合力，应采用冲击电流，冲击2～3 min，电流为正常电流的1.2～1.5倍，电镀中最好不要断电。工艺如下：

硫酸镍250～300 g/L，柠檬酸钠280～320 g/L，三乙醇胺20～35 g/L，硼酸35～45 g/L，氯化钠30～40 g/L，pH值6.8～8.0，温度20～40℃，阴极电流密度0.5～4.0A/dm²。

（3）钛和钛合金的预处理

钛和铝一样，表面也迅速生成一层氧化膜，必须采取适当的措施或镀后进行热处理，才能得到结合力良好的镀层。通常可采用以下几种方法进行处理。

1）浸蚀活化法　该法处理完后，即可直接进行电镀其他金属，故又称为钛上直接电镀法。钛及钛合金按一般方法脱脂后，首先进行强浸蚀。

① 强浸蚀。工艺如下：

氢氟酸（HF质量分数40%）50～70 mL/L，硝酸（HNO_3质量分数65%）80～100 mL/L，过氧化氢（H_2O_2质量分数30%）120～200 mL/L，其余为水，温度室温，时间5～10 min。

② 活化。工艺如下：

盐酸（HCl质量分数37%）500 mL/L，三氯化钛（$TiCl_3$质量分数15%～20%）10～20 mL/L，活化剂A[⊖] 2 g/L，温度室温，时间到表面出现灰黑色活化膜为止。然后，就可在纯钛上直接镀其他金属。该法适合纯钛上直接电镀。

甲酰胺500～800 mL/L，氢氟酸（HF质量分数40%）100～150 mL/L，活化剂B[⊖] 2～3 g/L，温度室温，时间至表面形成灰黑色活化膜为止。然后就可在钛及其合金上直接电镀，镀后也不需要进行热处理，通过结合力试验，镀层结合力良好。但应注意的是当在活化液中处理时，一定要等到表面出现灰黑色活化膜后，才可进行下一步电镀。

2）化学浸蚀法

① 脱脂。按一般钢铁件脱脂工艺进行。

② 预浸蚀。其工艺如下：

氢氟酸（HF质量分数60%）1份（V），硝酸（HNO_3）3份（V），温度室温，时间到冒红烟为至。该工艺适用于纯钛及钛合金。

③ 浸蚀。其浸蚀工艺如下：

氢氟酸（HF60%）48 mL/L，重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$）250 g/L，温度82～100℃，时间20 min。该工艺适用于纯钛及钛合金。

④ 电镀。最好先预镀一层镍1 μm以上，然后再镀所需要的金属镀层。

⑤ 热处理。为保证镀层具有良好的结合力，应再进行一次热处理，温度为540～800℃加热1～4 h。

3）电化学浸蚀法　其工艺如下。

① 脱脂和化学浸蚀。按化学浸蚀法进行。

② 电化学浸蚀。其工艺如下：

冰醋酸（HAC）875 mL/L，氢氟酸（HF60%）125 mL/L，醋酸酐[$(CH_3CO)_2O$]100 mL/L，温度>50℃，先化学浸蚀10～15 min，再通上交流电，在电压为40 V和电流密度为2 A/dm²条件下电解10 min即可。该法适用于纯钛及一般钛合金。电化学浸蚀后，即可电镀其他金属。

4）活化、浸镀镍法　该法是在活化钛基体上进行预浸镍，获得一层致密、结合力良好的浸镀层，呈黄褐色，具有催化活性，在其上可直接化学镀镍。其工艺如下。

① 脱脂。与前述方法相同。

② 化学浸蚀。采用盐酸-氢氟酸混合溶液进行浸蚀，其工艺如下：

盐酸94%～96%（体积分数），氢氟酸（HF70%）4%～6%（体积分数），温度室温，时间2 min。

③ 浸镀镍。由于浸镀液中加入了氟离子，对钛表面起浸蚀及活化作用。同时又含乳酸络合剂，使镍离子呈络合状态，这样浸镀时的置换反应得以缓慢进行，从而可得到良好和致密的、并具有活化作用的镀层。其工艺如下：

乙二醇700 mL/L，氟化氢铵（NH_4HF_2）35 g/L，氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）20 g/L，乳酸（$C_3H_6O_3$）20 mL/L，硼酸（H_3BO_3）50 g/L，冰醋酸（CH_3COOH）180 mL/L，温度>50℃，pH值5.0～5.5，时间30 min。

④ 化学镀镍。可在常规的化学镀镍溶液中进行。

（4）锌合金压铸件的预处理

锌合金压铸件已广泛用在受力不大和形状较复杂的结构件和装饰件。由于其化学稳定性较差，所以通常需镀以铜/镍/铬多种镀层，才能达到防护和装饰的目的。

锌合金压铸件的预处理工序如下。

1）磨光　可采用布轮磨光、滚动磨光和振动磨光，磨光的压力不易过大，也不得干磨。

2）机械抛光　其方法类似于磨光，一般用整体布轮抛光，先用红抛光膏，再用白抛光膏，抛光轮直径不宜太大，转速不宜过高。

3）脱脂　先用下面方法预脱脂，其工艺为：除蜡水（市售）30～40 mL/L，温度80～90℃，时间1～5 min。若使用超声波，温度可降至70～75℃，除腊水浓度可用10～20 mL/L。

脱脂可用化学脱脂，也可用电化学脱脂。

① 化学脱脂。由于锌合金活性较强，所以不宜用强碱脱脂，温度不宜过高，时间不宜太长。其工艺如下：

磷酸钠（Na_3PO_4）20～30 g/L，碳酸钠（Na_2CO_3）15～30 g/L，洗衣粉2～3 g/L，温度55～70℃，时间3～5 min。

② 电化学脱脂。脱脂溶液应该是弱碱性的，一般采用阴极电化学脱脂。其工艺如下：

磷酸钠（Na_3PO_4）25～30 g/L，碳酸钠（Na_2CO_3）15～30 g/L，温度50～70℃，阴极电流密度4～5A/dm²，时间1～2 min。

4）弱浸蚀及活化　弱浸蚀在质量分数为1%～2%的氢氟酸或1%～2%的硫酸溶液中进行，于室温下处理5～30 s，浸蚀后用冷水清洗干净。

活化：如果用柠檬酸盐溶液进行预镀镍，可在质量分数为3%～5%柠檬酸溶液中活化处理，然后不清洗，带电入槽电镀。

⊖ 活化剂A和B是哈尔滨工业大学研制的产品。



5）预镀镍 其工艺如下：

硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）90～100 g/L，氯化钠（NaCl）10～15 g/L，柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）110～130 g/L，硼酸（$H_3BO_3$）20～30g/L，pH值7.0～7.2，温度50～60℃，阴极电流密度1.0～1.5A/dm²。镀镍时，先用冲击电流，电流密度为2～3 A/dm²，时间为2～3 min。

为保证锌合金压铸件基体与镀层具有可靠的结合力，最好采用先预镀氰化铜，再预镀中性镍。

3 电镀锌

在钢铁上广泛使用的防护性镀层，主要是镀锌，镀锌层属于阳极性镀层，对基体具有电化学保护作用。因此，能有效地防护钢铁的腐蚀。电镀锌在表面处理方面占有重要地位，它占总电镀质量分数的60%左右，在机械电子行业更是高达70%以上。20世纪70年代以前，国内外使用的镀锌工艺，主要是氰化物镀液，约占体积分数95%。到90年代，由于环境保护意识的增强以及无氰镀锌工艺的改进，使无氰镀锌有了快速的发展。氰化镀锌仅占体积分数的20%，氯化物镀锌占50%，碱性锌酸盐镀锌占30%，而氰化物镀锌工艺也从高氰，向中、低氰方向发展，甚至使用超低氰工艺。对于中、低氰工艺的应用，光亮剂的作用显得尤为重要。国内经过几年的研究和努力，已发展了多种镀锌添加剂和光亮剂，目前使用的工艺，已经比较完善，可与国外相媲美。

3.1 镀锌层的特性和用途

锌镀层外观呈青白色，易溶于酸，也能溶于碱，它是两性金属。锌在干燥的空气中几乎不发生变化。在潮湿的空气中能与氧气和二氧化碳作用生成碱式碳酸锌［$ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$］，它具有一定的防护作用。锌与含硫化合物反应生成硫化锌，它容易受氯离子的浸蚀，所以在海水中是不稳定的。

在常温下锌是比较脆的金属，当温度升高到100℃以上时有一定的展延性，超过200℃又变脆，这是由于晶体变形所引起的。锌的标准电极电位是－0.76 V，对钢铁基体来说，锌镀层属于阳极性镀层，对钢铁基体具有电化学保护作用。

锌镀层经钝化处理，能显著地提高其防护性和装饰性。随着镀锌工业的发展，高性能镀锌光亮剂的应用，镀锌层已从单纯防护为目的，已进入防护装饰性的应用。目前，镀锌已经是电镀中用量最大的一个镀种，它占电镀质量分数的60%以上。

电镀锌溶液的种类很多，主要有氰化物镀锌、碱性锌酸盐镀锌、氯化物镀锌、硫酸盐镀锌等。选择何种工艺要根据使用的目的、特点以及材质的性质、形状、外观的要求而定，如冲压小件和复杂件，宜选用碱性镀锌工艺；铸锻件和对氢脆敏感的部件，最好采用弱酸性镀锌工艺。

3.2 氰化镀锌

氰化物镀锌得到的镀层结晶细致，光泽性好。镀液具有较好的分散能力和覆盖能力，与基体结合力好，耐蚀性高，镀液比较稳定，使用工艺范围宽，对设备腐蚀性小等优点，故长期以来得到广泛使用。但主要缺点是氰化物为剧毒物质，严重污染环境。必须具备良好的通风措施和污水处理设备。另外，氰化物镀液的电流效率较低，且随使用的电流密度升高，其电流效率迅速降低。根据镀液中氰化物含量的多少，可分为高氰镀锌、中氰镀锌和低氰镀锌。在高氰镀液中，氰化物含量高，而氢氧化钠含量较低；中氰镀液中氰化物含量较低，而氢氧化钠含量相应提高；在低氰或微氰镀液中，氢氧化钠的含量需要更高些，才能保持镀液的稳定和镀层的质量。

随着人们对环境保护意识的增强，已经认识到氰化物的毒性和危害。目前高氰镀锌工艺已很少使用，微氰的应用也较少，一般多采用中氰和低氰，尤其以低氰工艺使用的最为普遍。

（1）氰化镀锌工艺（表7.1-15）

表7.1-15 氰化物镀锌液的组成及工艺条件 g·L⁻¹

组成及工艺条件	高氰镀锌		中氰镀锌		低氰镀锌	
氧化锌（ZnO）	40～50	35～45	10～25	18～22	9～10	14
氰化钠（NaCN）	90～100	80～90	15～45	35～40	10～13	5
氢氧化钠（NaOH）	80～90	70～90	90～110	85～90	80～90	110～120
硫化钠（Na_2S）	0.5～1.0	0.5～5	1～2	0.1～0.3		
明胶	0.5～1.0			6～8		
洋茉莉醛	0.2～0.4					
甘油（$C_3H_8O_3$）		3～5				
95# A/mL·L⁻¹			4～6			
HT光亮剂/mL·L⁻¹					0.5～1.0	
CKZ-840/mL·L⁻¹						5～6
92# /mL·L⁻¹				5～7		
温度/℃	10～40	10～35	10～45	室温	15～32	15～45
阴极电流密度/A·dm⁻²	1～2.5	1～3	1～3	2～4	1～4	2～6

注：95# A是上海永生助剂厂的产品，高、低氰工艺通用。分A、B两种，初配时用A剂，平时用B剂；HT光亮剂是浙江黄岩萤光化学厂生产；CKZ-840是河南开封电镀化工厂生产，高、中、低氰工艺都可应用，并可用于碱性锌酸盐镀锌工艺；92#是武汉风帆电镀技术公司生产。

（2）镀液的配制

将计算量的氰化钠和氢氧化钠溶解在占槽液体积1/3左右的温水中，不断搅拌，充分溶解。将氧化锌用冷水调成糊状，边搅拌边加入到热的氢氧化钠溶液中，直至氧化锌全部溶解。此时，溶液的颜色由乳白色转变为浅棕黑色，这时的锌离子已与氰化钠和氢氧化钠完全络合成络合离子。然后加



水至规定体积，搅拌均匀后，加入所需光亮剂，进行电解处理。电解处理时，阴极挂铁板，用低电流密度处理数小时，直至镀层质量合格，即可进行正常生产。如果用氰化锌配制镀液比用氧化锌来得方便。其配制方法与氧化锌配制方法相同。

配制氰化镀液时要特别注意安全，因氰化物有剧毒，要开启通风装置，并带好防毒面具等劳动用品。废水必须彻底处理，达到排放标准后，才能排放。

（3）镀液中各成分的作用

1）氧化锌　氧化锌是锌离子的来源，在配制镀液时也可用氰化锌。若氧化锌含量较高，可允许较大的电流密度，电流效率也高，沉积速度快；但覆盖能力较低，镀层结晶较粗。氧化锌含量低时，允许的电流密度也低，电流效率相对降低，但分散能力和覆盖能力升高，镀层结晶细致光亮，适宜镀形状较复杂的产品。在能满足镀件质量的前提下，氧化锌含量尽可能高些。另外，氧化锌的含量还与游离氰化钠、氢氧化钠的含量和温度要相适应。

2）氰化钠　氰化钠在镀液中主要起络合、导电和活化电极的作用。氰化钠和锌形成的络合离子相对很稳定，阴极极化作用大，使镀层结晶细致，镀液的分散能力也好，但电流效率比较低。氰化钠也是一种很好的阳极活化剂，能防止阳极锌板的钝化。当阳极电流密度过大，而氰化钠又不足时，锌阳极就会出现钝化现象，钝化严重时，阳极上会有大量氧气析出。

3）氢氧化钠　氢氧化钠也是锌的络合剂，其络合离子也是相当稳定的，这也是获得良好镀层的重要条件。氢氧化钠还是一种很好的导电介质，对改善镀液的导电性和覆盖能力很有好处，它也是锌阳极的去极化剂，能有效的防止锌阳极的钝化。

4）添加剂　氰化镀锌的添加剂很多，可分为无机和有机两大类。无机添加剂主要有硫化钠和多硫化钠，还有钴盐、镍盐、钼盐和碲盐以及稀土化合物等。金属离子的加入可能会与锌形成合金镀层，从而提高了抗蚀性。硫化钠是最常用的无机添加剂，能与某些重金属杂质作用生成沉淀，从而净化了镀液。

有机添加剂主要起光亮作用，故常称为光亮剂。有机添加剂的种类繁多，有高分子化合物，如明胶、聚乙烯醇、芳香醛和杂环化合物以及植酸钠等。目前多采用组合型的，一般多用两种或两种以上的化合物加成和聚合，使之产生协同作用，达到优势互补。明胶是沿用多年的一种光亮剂，它与洋茉莉醛组合成一种较好的光亮剂，但镀层较厚时有一定脆性。

芳香醛类可作为氰化镀锌的光亮剂，常用的醛类有糠醛、洋茉莉醛（又名胡椒醛）、大茴香醛等。由于芳香醛类的水溶性不好，在添加前需用焦亚硫酸钠进行磺化加成处理。但这类光亮剂的缺点是在强碱性氰化镀液中很不稳定，容易被氧化而分解。

目前使用较多的是一些杂环化合物和与环氧氯丙烷的缩合物，如咪唑和环氧氯丙烷的缩合物以及烟酸和环氧氯丙烷的缩合物等。这类光亮剂在氰化镀锌溶液中比较稳定，寿命较长。

在氰化物镀液中加入少量植酸或植酸盐能起到很好的作用，其用量为 0.1～0.2 g/L，再配以磺化了的芳香醛或杂环化合物，就是一种很好的光亮剂。

（4）镀液的维护

镀液应经常化验，使各成分保持在工艺要求范围内。光亮剂要少加勤加，这样可减少光亮剂的消耗，并可使镀层外观一致，不会导致镀层发脆，最好每半年用活性炭处理一次。每月过滤一次镀液，以保持镀液的清洁。

由于氰化物有较强的络合能力，能对一些金属杂质形成络合物，通常也能在阴极上与锌共沉积，因此，氰化物镀液对一些金属杂质的敏感性和影响较小。最容易进入镀液的杂质是铜，主要是从铜棒和铜钩上的铜绿以及镀液滴落到铜棒上而进入到镀液内。为此最好将阳极铜棒用聚氯乙烯塑料包扎起来，也可以用玻璃钢包扎。

镀液中的氰化钠和氢氧化钠与空气中的二氧化碳反应生成碳酸钠，少量的碳酸钠使镀液稳定，若镀液中积累到 25 g/L 时就开始影响电流效率，超过 50 g/L，电流效率显著降低，镀层发灰，结晶粗糙，会严重影响镀层质量。一般可采用冷冻降温法去除多余的碳酸钠，让其结晶析出；还可以用化学沉淀法，在镀液中加入氢氧化钙 $Ca(OH)_2$（石灰乳）或氢氧化钡 $Ba(OH)_2$，使之生成碳酸钙或碳酸钡除去之。

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

（5）常见故障和处理方法（表 7.1-16）

表 7.1-16　常见故障和处理方法

故障现象	原因	处理方法
镀层起泡和脱皮	1）镀前预处理不良 2）光亮剂加入过多	1）加强镀前预处理 2）用活性炭去除或电解处理
镀层粗糙发暗	1）锌含量过高或氰化钠、氢氧化钠含量过低 2）重金属杂质污染 3）镀液温度高或阴极电流密度高	1）调整至工艺范围 2）加适量硫化钠沉淀处理 3）调整至工艺要求范围
镀液中锌含量不断增加	1）锌阳极面积过大 2）停镀时锌阳极没有取出 3）氰化钠或（和）氢氧化钠含量偏高	1）减少阳极面积 2）停镀时取出阳极锌板 3）调整降低含量
镀层沉积速度慢和电流效率低	1）锌离子含量低或络合剂含量高 2）阳极钝化 3）碳酸钠含量过高	1）补加氧化锌并多挂阳极锌板 2）补加氰化钠或氢氧化钠 3）补加氢氧化钙或氢氧化钡去除
没有镀层	1）阴阳极接反 2）镀件碳含量高 3）镀液被六价铬污染	1）纠正之 2）用浓硝酸强腐蚀处理 3）加入适量保险粉处理



3.3 碱性锌酸盐镀锌

（1）碱性锌酸盐镀锌的特性

随着人们环境保护意识的增强，碱性无氰镀锌是20世纪60年代后期发展起来的，而且发展非常迅速，现在已得到广泛应用。这种工艺的主要特点是：镀液成分简单，使用方便，对设备腐蚀性小，镀层结晶细致光亮，钝化膜不易变色，废水处理较为简单，可以使用氰化物镀锌原有的设备。其主要缺点是分散能力和覆盖能力比氰化镀锌稍差，镀液的电流效率较低（65%～80%），镀层较厚时有一定脆性。

碱性镀锌能获得成功的应用，其关键在于添加剂的研制及不断改进和提高。特别是以环氧氯丙烷与有机缩合物的研制成功，得到的镀层结晶细致平整，使镀层的质量有明显的提高。在这种添加剂的基础上再加入第二类光亮剂，就能获得全光亮的镀锌层。

目前，在我国碱性锌酸盐镀锌已得到广泛应用，它和氯化物镀锌已经成为世界上两大主要无氰镀锌工艺。

（2）碱性锌酸盐镀锌工艺和镀液的配制

1）碱性锌酸盐镀锌工艺　见表7.1-17。

表7.1-17　碱锌镀锌液组成和工艺条件　$mL\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4	5
氧化锌（ZnO）$/g\cdot L^{-1}$	8～12	8～12	8～12	8～12	8～12
氢氧化钠（NaOH）$/g\cdot L^{-1}$	100～120	100～120	100～120	100～120	100～120
DPE-Ⅲ	4～6			4.5	4～6
ZB-80	2～4				
DE-95B		4～8			
94#			6～8		
KR-7				1.5	
WBZ-3					3～5
温度/℃	10～40	10～40	10～40	10～40	10～40
阴极电流密度$/A\cdot dm^{-2}$	0.5～4	1～3	1～4	1～4	0.5～4
阳阴面积比	(1.5～2) :1	(1.5～2) :1	(1.5～2) :1	(1.5～2) :1	(1.5～2) :1

注：ZB-80是武汉材料保护研究所研制的产品，由浙江黄岩荧光化学厂生产；DE-95B是广州电器科学研究所研制的产品；94#是上海永生助剂厂研制的产品；KR-7是河南开封电镀化工厂的产品；WBZ-3是武汉风帆电镀技术公司的产品。

2）镀液的配制　碱性镀锌液的主要成分是氧化锌和氢氧化钠。氧化锌往往含有较多的杂质，在配镀液之前最好先作一下赫尔槽实验。通常所用的氢氧化钠质量一般还可以，但最好选用白色颗粒或片状的，不宜用块状的或液碱。

将计算量的氢氧化钠用两倍水溶解，加水后必须立即进行搅拌，不能让其结于槽底。氢氧化钠溶解是放热反应，要注意安全。氢氧化钠全部溶解后，趁热将事先用少量水调成糊状的氧化锌加进去，边加边搅拌，至溶液由乳白色变为黑棕色，此时氧化锌和氢氧化钠已全部络合，然后加水至规定体积。最后加入添加剂、即可进行电解处理。电解时阴极挂瓦楞铁板，采用低电流密度（$0.1\sim0.2A/dm^2$）处理。若氧化锌中杂质较多，槽液配好后先用锌粉处理：加入锌粉2～3 g/L，然后过滤，再进行电解处理。

3）镀液中各成分的作用和工艺条件的影响

① 氧化锌。氧化锌是提供锌离子的来源，锌含量的多少对镀液性能和镀层质量有重要影响。锌含量偏高时，电流效率也高，但分散能力和覆盖能力下降，使复杂部件的尖棱部位镀层粗糙发暗，并容易出现阴阳面。若含量偏低，阴极极化增加，分散能力好，但沉积速度较慢。如果是吊镀，氧化锌含量约为10～12 g/L，滚镀时含量稍低8～10 g/L为宜。

② 氢氧化钠。氢氧化钠是锌的络合剂，也是导电物质，又是阳极去极化剂。由于锌在镀液中以$[Zn(OH)_4]^{2-}$的主要形式存在，过量的氢氧化钠是镀液稳定的必要条件。但过高了会带来不利的影响，如逸出气体比较严重，光亮剂消耗增加，另外还会增加阳极的溶解，使锌离子浓度上升很快，这是由于锌阳极除了电化学溶解外还伴随着化学溶解，镀液不易控制。镀液中氢氧化钠的浓度以保持在100～130 g/L为宜，夏季用下限，冬季用上限。如果采用不溶性阳极，镀液中的氢氧根会消耗，于是氢氧化钠浓度逐渐降低，要注意及时补充。

③ 添加剂。碱性镀锌最常用的是主添加剂，能使结晶细致，并提高镀液的分散能力和覆盖能力。这类添加剂的分子中含有多个极性基团，是多聚型表面活性剂，能在较宽的电位范围内在阴极表面上进行特性吸附，造成锌络合离子放电缓慢，从而提高了阴极极化，避免了海绵状镀层的形成。

碱性镀锌的主添加剂一般是由环氧氯丙烷与有机胺形成的缩合物，也称为初级光亮剂。如添加剂DE和DPE，DE就是由环氧氯丙烷与二甲胺的缩合物；DPE是由环氧氯丙烷与二甲氨基丙胺的缩合物。若合成时加压，进行季胺化处理，所得到的添加剂更具表面活性，其分散能力、覆盖能力和镀层光亮性都比未经季胺化的添加剂好，即使不加光亮剂，所得到的镀层也是光亮的，如上海永生助剂厂生产的94#以及DPE-Ⅱ等，若加入少许辅助光亮剂，效果就会显得更好。为了使镀层既光亮又不产生脆性，则往往把两种或两种以上具有不同碳链长度的有机胺进行合理配比，再与环氧氯丙烷进行缩合反应，所获得的添加剂效果则更好。

④ 光亮剂。也称为次级光亮剂。主要有芳香醛类和各种杂环化合物，芳香醛类有洋茉莉醛、茴香醛、香兰素和对羟基苯甲醛等；杂环化合物有烟酸、烟酰胺及其季胺盐与环氧氯丙烷的加成物等。醛类光亮剂对镀层外观的光亮性是明显的，但在强碱性溶液中分解较快。

洋茉莉醛对镀层有较好的增光和整平作用，能获得镜面光泽的镀层。镀液中如果含量过多，则会有明显的脆性。一般控制在0.1～0.2 g/L之间，如果加到0.5 g/L时，镀层就会出现严重起泡现象。因此需要少加勤加为好。

EDTA和洋茉莉醛配合使用可减少洋茉莉醛的用量，并延长其使用寿命。EDTA本身无增光作用，主要是络合微量的金属杂质，防止对镀层的危害。



KR-7 光亮剂主要用来提高 DPE 镀锌的光亮性，使电流密度扩大，沉积速度加快。

⑤ 温度的影响　碱性镀锌最合适的工作温度是 15～35℃，温度高一些有利于使用较高的电流密度和提高生产效率，也有利于阳极的溶解。若加入质量好的添加剂和光亮剂，即使在 45℃或更高一些温度下也可以得到较光亮的镀层。但温度高时光亮剂消耗量大，镀液中锌离子浓度也容易上升，使镀液变得不稳定。

⑥ 电流密度的影响　电流密度和镀液温度及浓度有密切关系，当镀液的温度和浓度较高时，可使用较高的电流密度；若镀槽中有阴极移动装置，电流密度就可开的大一些。对于滚镀，滚筒转速比较快的，可允许较高的电流密度。电流密度的大小也和滚筒的开孔率有关，开孔率高的和孔眼大的，就能采用较高的电流密度。

4）镀液的维护和杂质的去除　要注意控制镀液中锌和碱的浓度及比值。镀液中的主添加剂和光亮剂一般是靠经验添加。光亮剂要根据镀层外观酌情添加，要少加勤加。还要注意电极之间的距离和电极的排布，它对镀层是否均匀影响很大。若极间距离太近，凸部易烧焦，凹部却发暗。一般增大两极间距离，有利于金属镀层的均匀分布。电镀复杂件时，两极间距离要保持在 200～250 mm。为防止电力线集中产生“边缘效应”，阳极的布局应是中间密，两边疏。为避免挂具下端部件被烧焦，阳极总长度要比挂具短 100～150 cm 比较合适。

碱性镀锌溶液中的杂质通常有无机和有机两大类。常见的无机杂质是金属及其盐类，如铜和铅等。碱性镀锌溶液对金属杂质比较敏感，和氰化物镀锌有所不同，若金属杂质含量较多时，可加入适量的络合剂，如 EDTA 和酒石酸钾钠等。金属杂质不宜用硫化钠处理，因氢氧化钠对锌离子的络合能力比较弱，如果加入硫化钠过多，则会生成硫化锌白色沉淀，影响镀层质量。少量铜杂质可用低电流密度电解处理，也可用加入锌粉或除杂剂来处理。铅杂质也可以采用低电流密度处理，或用碱性除杂剂。

5）常见故障和处理方法（表 7.1-18）

表 7.1-18　常见故障和处理方法

故障现象	原　因	处理方法
镀层脱皮起泡	1）预处理不彻底 2）光亮剂或有机杂质含量过多 3）镀层过厚 4）镀件材质不同	1）加强预处理工序 2）针对情况及时处理 3）减薄镀层 4）针对材质进行预处理
镀层粗糙发暗	1）镀液中锌离子浓度过高 2）氢氧化钠浓度偏低 3）光亮剂不足或质量不好 4）镀液温度高或电流密度过低	1）降低锌离子浓度 2）增加氢氧化钠浓度 3）补充光亮剂或调换光亮剂 4）降低镀液温度或提高电流密度
镀层沉积速度慢，电流效率低	1）锌离子浓度过低 2）阳极面积小，锌板表面钝化	1）加入氧化锌 2）减少阳极面积或挂些不溶性阳极
稀硝酸出光后，锌镀层暗	铜杂质过多	采用低电流密度处理或除杂剂处理
低电流区镀层发暗或镀层薄	1）镀液温度高，而电流密度低 2）氢氧化钠浓度低或锌离子浓度高	1）降低温度并提高电流密度 2）提高氢氧化钠浓度或使用部分不溶性阳极
没有镀层	1）阴阳电极接反 2）镀液被铬酸污染	1）将阴阳极板调换 2）加入适量保险粉，使六价铬还原为三价铬，在碱性液中沉淀除去

3.4　氯化钾（钠）镀锌

（1）氯化钾（钠）镀锌的特性

氯化钾镀锌是 20 世纪 80 年代初期发展起来的一种光亮镀锌工艺。近几年来，由于添加剂的开发有了显著的进展，因而该工艺的发展非常迅速。它的主要优点是电流效率高，超过 95%，槽电压低，比氰化物镀锌节省用电 50%以上。这种镀液成分简单，维护方便，使用温度范围和电流密度宽，镀液的分散能力和覆盖能力较好。氯化钾镀锌的光亮性和整平行超过光亮氰化镀锌和光亮碱性镀锌。氯化钾镀液不含络合剂，属于简单盐镀液，废水处理容易。

氯化钾镀锌的另一优点是电镀过程中逸出的气体很少，一般不需要通风设备，有利于环境保护。另外，由于镀液的电流效率高，相应的氢过电位也高，所以能在铸铁、高碳钢和锻钢上比较容易地得到锌沉积层，这是氰化镀锌和碱性镀锌难以得到的。

氯化钠镀锌由于钠盐比钾盐导电性差，钠离子的活性也小，对光亮剂的要求又比较高，一般光亮剂在钠盐溶液中容易被盐析。虽然它的镀液配制成本较低，但日常运行费用比氯化钾高，且维护也比较困难，所以这种工艺应用的比较少。

氯化钾镀锌的主要缺点是对添加剂和光亮剂的依赖性比较大，镀液的分散能力和覆盖能力不如氰化物镀锌。另外，由于镀液中含有大量的氯离子，又是弱酸性的，对设备有一定的腐蚀性，所以这类镀液不太适于用在加辅助阳极的深孔和管状部件。

（2）氯化钾（钠）镀锌工艺和镀液的配制

1）氯化钾（钠）镀锌工艺　见表 7.1-19 。

表中列出的工艺主要适用于挂镀锌，滚镀锌工艺实际上和挂镀锌基本相同，仅是氯化锌的浓度略低些，一般在 35～50 g/L 范围内，其他可参照挂镀锌工艺。

2）镀液的配制　先将计算量的氯化钾（或氯化钠）和硼酸分别用热水溶解后加入到槽内；然后将计算量的氯化锌用少量水溶解后也加入到槽内；最后将选定好的添加剂和光亮剂也加入到槽中，加水至规定体积，搅拌均匀，调 pH 值到工艺范围内，过滤后，进行低电流密度（$0.1\sim0.3A/dm^2$）电解处理数小时，即可进行试镀。



表 7.1-19 氯化钾（钠）镀锌液的组成及工艺条件 g·L⁻¹

组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6
氯化锌（$ZnCl_2$）	60～70	60～80	50～70	65～100	60～90	60～70
氯化钾（KCl）	180～220	180～210		180～220	200～230	180～210
氯化钠（NaCl）			180～250			
硼酸（H_3BO_3）	25～35	25～35	30～40	25～35	25～30	25～30
氯锌-1号或2号/$mL·L^{-1}$	14～18					
70%HW高温匀染剂/$mL·L^{-1}$						4
CKCl-92A或B/$mL·L^{-1}$		10～16				
SCZ-87A或B/$mL·L^{-1}$						4
WD-91/$mL·L^{-1}$						
BH-50/$mL·L^{-1}$			15～20			
CZ-96/$mL·L^{-1}$					A14～16	
CZ-99/$mL·L^{-1}$					B3～4	
ZB-85/$mL·L^{-1}$			15～20	15～20		
pH值	4.5～6	5～6	5～6	5～5.6	5～6	5～6
温度/℃	10～55	10～75	15～50	5～55	5～65	5～65
阴极电流密度/$A·dm^{-2}$	1～4	1～4	0.5～4.0	0.5～3	1～6	1～6

注：氯锌1号或氯锌2号，由武汉风帆电镀公司生产；CKCl－92A或B光亮剂，由河南电镀化工厂生产；BH－50光亮剂，由广州二轻所生产；ZB－85光亮剂，由武汉材料保护研究所研制；CZ－96和CZ－99光亮剂，由上海永生助剂厂生产；SCZ－87A光亮剂和HW高温匀染剂，由无锡栈桥助剂厂生产。

在配制镀液时要注意药品的质量，特别是氯化锌的质量，常含有较多的铜和铅等杂质，这会严重影响镀层质量，使低电流密度区镀层发黑。

（3）镀液中各成分的作用

1）氯化锌　氯化锌是镀液的主盐，它提供金属沉积所需的锌离子，也是一种导电盐，能增加镀液的导电性。氯化锌含量高，电流效率也高，沉积速度快，但分散能力稍差。若氯化锌浓度过低，电流效率降低，沉积速度慢，覆盖能力也会变差，氯化锌的含量还和加入的添加剂质量有关，质量好的添加剂能允许使用较高的氯化锌浓度。

氯化锌的浓度还与镀液的温度有关，夏天温度较高时，氯化锌可控制在上限；冬天温度较低时，可采用下限。另外，尽量选择使用质量好的氯化锌，否则会带来镀层质量的缺陷，主要是重金属杂质如铜、铅等的污染。

在生产时，镀液中锌离子的浓度可通过增加或减少锌阳极来进行调整。为保持锌离子的稳定，应经常注意阴阳极之间的面积比，以保证阳极的正常溶解和锌离子的稳定。

2）氯化钾（钠）　氯化钾或氯化钠主要起导电盐作用。目前使用的镀液主要是全钾盐的氯化钾型，部分采用钾盐和钠盐的混合型，较少采用全钠盐型的。全钾盐镀液具有导电良好，使用电流密度宽，光亮范围大，覆盖能力好等优点。但随着温度的升高，光亮区范围变窄，使用钠盐虽不如钾盐好，但钠盐价格便宜，且耐温性较好，可用于滚镀。

在电镀过程中，氯化钾的浓度保持较高些为好，镀液的导电性好，槽电压低，不仅节约电能，还能改善低电流密度区的镀层质量，提高镀液的覆盖能力，使阳极板不易钝化。但浓度过高时，容易结晶出来。

3）硼酸　硼酸是一种较好的缓冲剂，用以稳定镀液的pH值。它是镀液中十分重要的组分，特别是滚镀。当硼酸含量低时，紧贴桶壁的镀件表面电流较大，由于缓冲作用较弱，局部pH值上升很快，容易形成氢氧化锌或氢氧化铁夹杂在镀层里面，造成“桶眼”，并使镀层不光亮或发暗。硼酸在镀液中也不会分解和消耗，只要在补加氯化钾的同时，也补充硼酸就可以了，补加的量是氯化钾质量的1/7。镀液中硼酸的浓度保持在25～30 g/L为合适。

4）添加剂　如果氯化钾镀液中没有添加剂，所得到的镀层是疏松粗糙呈海绵状的，要想得到结晶致密和光亮的镀层，完全要靠添加剂；因此，添加剂的质量是决定镀层质量最重要的因素。氯化钾镀锌添加剂，通常也叫光亮剂，根据其作用可分为三种类型：第一种是主光亮剂；第二种是载体光亮剂；第三种是辅助光亮剂。

① 主光亮剂。主光亮剂的作用是能吸附在阴极表面，提高阴极极化，使镀层结晶细致、平整和光亮；有的还能改善镀液的分散能力和覆盖能力。通常使用的主光亮剂有芳香醛和芳香酮以及杂环醛和杂环酮等，如香草醛、肉桂醛和苄叉丙酮等。

目前，我国使用最广且效果最好的主光亮剂是苄叉丙酮和邻氯苯甲醛两种。苄叉丙酮合成较容易，价格也便宜，对镀层有明显的光亮和整平作用，如果和载体光亮剂和辅助光亮剂配合的好，镀层应力小，脆性也不大。

② 载体光亮剂。多是一些非离子型表面活性剂。载体光亮剂的主要作用是细化镀层结晶和增加主光亮剂的苄叉丙酮溶解度。它溶于水是依靠众多的醚键和水分子的氢键作用所致。其增溶作用是将主光亮剂分散在载体光亮剂的胶束中。但由于氢键能较弱，当温度高时氢键易断开，水溶性降低，聚醚化合物即游离出来，此时溶液发生混浊，即达到了“浊点”。选择添加剂要注意浊点温度，一旦出现混浊现象，载体光亮剂即游离出来，主光亮剂也随之失效。应特别注意当采用滚镀时，由于镀液温度容易升高，必须选用浊点高的载体光亮剂。

载体光亮剂主要是环氧乙烷与高级脂肪醇的合成产物，如平平加；还有环氧氯丙烷与烷基苯酚的合成产物，如OP乳化剂和TX乳化剂；还有环氧氯丙烷和环氧丙烷与高级脂肪醇的共聚产物，如聚氧乙烯醚的共聚物等。非离子型表面活性剂有一个共同的特点，除了都有亲水基团和亲油基团外，还有在水溶液中的溶解度随着温低的升高而降低的特点。



为了提高载体光亮剂的浊点，可对非离子表面活性剂进行磺化处理。但也不是浊点越高越好，浊点过高的载体光亮剂往往其整平性较差。

③ 辅助光亮剂。辅助光亮剂的主要作用是提高低电流密度区的光亮度，它与主光亮剂相配合，能明显地扩大使用的光亮电流密度范围，以便获得全光亮的镀层。有了好的辅助光亮剂，还能延长光亮剂的使用寿命。

通常使用的辅助光亮剂，多是一些芳香羧酸和芳香羧酸盐以及芳香磺酸和芳香磺酸盐等。它们在镀液中能提高电流密度上限，并可防止高电流密度区的镀层烧焦。

扩散剂 N 或 NNO，它是一种萘磺酸盐，能提高镀液的覆盖能力，对改善低电流密度区镀层光亮性有良好的作用。其他辅助光亮剂还有苯甲酸钠、肉桂酸和水杨酸钠等。

(4) 镀液的维护和杂质的去除

1) 氯化钾（钠）镀锌前的预处理工序一定要彻底，才能保证良好的结合力；镀液使用的原材料要确保质量，镀层发暗或发黑多半是由于原材料的质量不合格造成的，应针对分析的结果及时处理。

2) 镀层发雾主要是由于杂质（如铅和铜等）引起的，可用小电流电解或用锌粉处理后过滤；铁在镀液中最容易积累，应定期用双氧水处理，使二价铁氧化成三价铁，形成氢氧化铁沉淀，然后过滤除去。

3) 要时常注意镀液 pH 值的变化，并及时调整至工艺要求范围，其最佳范围是 pH = 5 ~ 5.5，在生产过程中 pH 值有逐步上升的趋势。若 pH < 4，阳极溶解加快，高电流密度区会出现气流痕，凹处甚至得不到镀层；过低时，镀液中的光亮剂容易析出；当 pH > 6.5，锌盐会水解，镀液容易混浊，阳极易钝化，镀层光亮性差，易产生条纹，甚至发灰、粗糙。

4) 严格控制光亮剂的加入量，光亮剂过多，容易造成镀层结合力差、起泡和脆性增加；若光亮剂含量过低，则镀层光亮性差，且低电流密度区镀层发暗。这种现象也有可能是镀液中锌和硼酸含量较低造成的，需要及时补加。

5) 镀锌后的镀层最好要浸质量分数 3% Na_2CO_3 的溶液，以除去表面可能带有的酸和有机物，否则会使镀液中的铁杂质增加或钝化膜的结合力不良，容易脱膜。

6) 当镀液中含有铜杂质时，会使低电流密度区镀层色泽变暗，钝化后不亮，甚至发暗或发黑；高电流密度区镀层粗糙，易烧焦。可采用低电流密度 < 0.2 A/dm² 通电处理或加入 1 ~ 3 g/L 锌粉处理，即可除去。铜杂质应注意预防，阳极最好使用 0 号锌版。另外，要防止铜棒、阳极挂钩和挂具掉入镀槽内，更要防止铜绿掉入槽内。

7) 当镀液中两价铁含量 Fe^{2+} > 1 g/L 时，镀液会出现混浊泛黄，低电流密度区发黄发暗，镀液的分散能力和覆盖能力下降，高电流密度区由于铁和锌共沉积造成黑斑。

8) 镀液中含有微量的铅离子存在时，能使镀层发白发亮，当硝酸出光后发雾，甚至变暗。Pb^{2+} 过量时，镀层灰黑。可用 1 ~ 3 g/L 的锌粉处理或低电流密度通电处理。

9) 镀液中有六价铬 Cr^{6+} 存在时，会导致镀液电流效率降低。含量过高则导致低电流密度区无镀层。一般用固体保险粉处理，过滤除去。镀液中六价铬的主要来源是钝化液的带入。

10) 镀液中的有机杂质来源于光亮剂的不断消耗和添加，光亮剂的分解产物不断增加并积累，会造成镀层发雾、发暗、发脆和解合力不良等缺点。可加入活性炭处理除去。

3.5 铵盐镀锌

(1) 铵盐镀锌的特性

铵盐镀锌又称氯化铵镀锌，它是氯化物镀锌中应用最早的一个镀种，至今仍有一些单位仍在使用。该工艺的主要优点是镀层结晶比较细致、光亮，镀液电流效率高，沉积速度快；镀液的分散能力和覆盖能力较好，适合于镀较复杂部件；由于电流效率高，氢脆性小，可直接在高强钢、铸件、锻压件和粉末冶金件等上镀锌。但得到的镀锌层钝化膜容易变色；镀液腐蚀性较大；废水中的重金属离子较难处理。从 20 世纪 70 年代后期逐渐被氯化钾镀锌所取代。

氯化铵是一种络合剂，但络合能力较弱。有的还加入氨三乙酸和柠檬酸，这两种酸对锌有较强的络合能力，通常称为双络合剂型镀液。目前使用的铵盐镀锌溶液共有三种类型：即氯化铵型、氯化铵 - 柠檬酸型和氯化铵 - 氨三乙酸型，它们的分散能力和覆盖能力依次增加。

(2) 铵盐镀锌工艺和镀液配制

1) 铵盐镀锌工艺　见表 7.1-20。

表 7.1-20　铵盐镀液的组成及工艺条件　　g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	氯化铵镀锌（单）		氯化铵-柠檬酸		氯化铵-氨三乙酸	
	1	2	3	4	5	6
氯化铵（NH_4Cl）	220 ~ 280	220 ~ 280	200 ~ 250	200 ~ 250	200 ~ 250	200 ~ 250
柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）			15 ~ 25	20 ~ 30		
氨三乙酸（$N(CH_3COOH)_3$）					5 ~ 15	10 ~ 30
氯化锌（$ZnCl_2$）	30 ~ 35	40 ~ 80	30 ~ 35	35 ~ 45	30 ~ 35	30 ~ 45
HW 高温匀染剂				6 ~ 8		6 ~ 8
平平加	6 ~ 8		6 ~ 8		6 ~ 8	
六次甲基四胺 [$(CH_3)_6N_4$]					5 ~ 8	
苄叉丙酮（$C_{10}H_{10}O$）	0.2 ~ 0.5			0.2 ~ 0.5		0.2 ~ 0.5
洋茉莉醛			0.2 ~ 0.5		0.2 ~ 0.5	
CZ-867A/mL·L⁻¹		15 ~ 18				
pH 值	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0	5.5 ~ 6.0
温度/℃	10 ~ 35	10 ~ 45	10 ~ 40	10 ~ 40	10 ~ 40	10 ~ 40
阴极电流密度/A·dm⁻²	0.5 ~ 0.8	0.8 ~ 2.5	0.5 ~ 0.8	0.8 ~ 2.0	0.5 ~ 0.8	0.8 ~ 2.0

注：1 号工艺目前应用比较广，但其缺点是平平加溶解起来较难，需要用蒸汽或烧煮；2 号工艺采用 CZ-87A 耐高温光亮剂，它是由上海永生助剂厂生产；3 号工艺用洋茉莉醛代替卞卡丙酮，因其来源少，价格贵，现在已较少使用；4 号工艺使用 HW 高温匀染剂来代替平平加，具有较宽的温度使用范围，且不易生成沉渣；5 号和 6 号工艺与前使用的络合剂不同，但用量和特性基本相似。



以上工艺都没有加硼酸，这一点和以前铵盐镀锌工艺有所区别，即使加入25～30 g/L的硼酸，效果也不太明显，故未列入工艺中。读者可根据情况也可加入，不会带来不良后果。

2）镀液的配制　先将计算量的氯化铵用60℃左右的热水在不断搅拌下溶解，约为槽液体剂的3/4左右。然后将氯化锌加入，搅拌至溶解。

氨三乙酸则先加少量水使之成为悬浊液，在不断搅拌条件下加入低于40℃的75%氢氧化钠溶液，使它全部溶解，然后加入到氯化铵溶液中。

六次甲基四铵用热水溶解加入。平平加和HW高温匀染剂比较难溶，最好用蒸汽蒸溶或用沸水溶解。苄卡丙酮或洋茉莉醛要溶解在热的平平加或热的HW高温匀染剂中。

将要加入的添加剂依次加入到氯化铵溶液中，加水至规定体积。然后挂瓦楞铁板进行电解处理，至镀层合格，就可投入正常生产。

3）镀液中各成分的作用

① 氯化锌。提供镀液中的锌离子。镀液中氯化锌的浓度变化影响镀层的质量，当氯化锌含量高时，电流效率也高，沉积速度快，但分散能力有所下降。若含量过低，电流效率也低，镀层沉积速度慢，覆盖能力也下降。氯化锌的含量还与添加剂的类型和质量有关，如采用平平加和苄叉丙酮作光亮剂时，则氯化锌含量不能高。一般挂镀时氯化锌含量在35～45 g/L之间，滚镀控制在30～35 g/L为宜。要是采用CZ－87等耐高温镀锌光亮剂时，则镀液中氯化锌浓度可提高些。采用滚镀时一般要比挂镀的含量要低些。另外，在夏天镀液的温度高时，氯化锌应控制在上限；冬天温度低时可控制在下限。

② 氯化铵。氯化铵在镀液中主要起导电和络合的作用，也是一种去极化剂。铵盐镀锌溶液中由于有氯化铵络合剂的存在，对锌有较好的络合作用。因此，对光亮剂的要求比较低。它在镀液中具有良好的导电作用，比氯化钾或氯化钠都好。含量高，导电好，槽压低，节约用电，镀液的分散能力和覆盖能力也好。但过高，温度低时容易结晶。含量过低也不行，会使导电性变差，槽电压升高，镀液的分散能力和覆盖能力下降，还会导致阳极钝化。

③ 柠檬酸。柠檬酸是比氯化铵络合能力较强的络合剂。它能显著地提高镀液的分散能力和覆盖能力，并使镀层结晶细致。

④ 氨三乙酸。氨三乙酸也是一种络合能力较强的络合剂。镀液中加入后能提高镀液的分散能力和覆盖能力，并使结晶致密。但氨三乙酸有毒性，且是致癌物质，现很少使用。

⑤ 硼酸。具有较好的缓冲作用，能提高镀液的使用电流密度范围，有利于得到高质量的镀层。但有人做试验，认为加与不加硼酸对镀锌层的质量影响不明显。

⑥ 添加剂。添加剂是铵盐镀锌溶液中重要组成部分，但如果镀液中没有添加剂的存在时，所得到的镀层可能是海绵状的。铵盐镀锌溶液中使用最早的添加剂是木工胶和硫脲，但镀层有较大脆性，且整平性也较差。目前，常使用平平加作载体，苄叉丙铜做主光亮剂，不加辅助光亮剂就可得到很光亮的镀层，整平性也不错。但对滚镀来说，由于容易升温，最好选用耐高温的载体光亮剂，如HW高温匀染剂和MO乳化剂等。

（3）镀液的维护和杂质的去除

1）严格控制镀液中各成分含量在工艺范围内，并定期分析，及时调整。若阳极正常溶解，锌含量可保持平衡。氯化铵要经常补加，温度低时含量保持在低限；温度高时，取上限。

2）阳极最好采用0级或1级锌板，以防止铅等重金属离子的带入，阳极最好戴上阳极套。还要控制好阴阳极面积比，一般阴阳极面积比为1:（2～3）。

3）控制好镀液的pH值在5～6范围内。若pH过高，镀层有严重条纹，过低，则脆性大。调pH值不宜用盐酸，通常用柠檬酸、醋酸或氨三乙酸，以免锌含量增加较快。

4）镀液的最佳温度应控制在10～35℃范围内。若温度过高，锌板溶解太快，锌离子浓度增加，造成镀层粗糙。

5）铵盐镀锌溶液对重金属杂质不太敏感，但铁含量超过5 g/L时，镀液发黄，镀层呈黑灰色，且粗糙。当含有铜、铅杂质时，镀层发暗，钝化后不亮。铅杂质会加速钝化膜的变色。

去除方法：可加入锌粉或用低电流密度电解处理，对去除Cu^{2+}、Fe^{2+}、Pb^{2+}离子都有效。

如果铁杂质较多，可先加入30%的双氧水0.5 mL/L，将Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，然后加氢氧化钠溶液调pH值至7～7.5。加入预先溶解好的磷酸氢二钠或磷酸二氢钠，每克Fe^{3+}约需加入0.2 g的磷酸二氢钠，使之生成磷酸铁沉淀，注意磷酸盐不能多加，以免生成磷酸锌沉淀。

3.6 硫酸盐镀锌

（1）硫酸盐镀锌的特性

硫酸盐镀锌工艺简单，成本低廉，性能稳定，电流效率高，允许使用较高的电流密度，沉积速度快。由于镀液中没有络合剂，属于简单盐电镀工艺，所以镀液的分散能力和覆盖能力较差，镀层结晶较粗。故多用于形状比较简单的零部件和型材，如电镀连续的钢带、金属线材和板材等。

过去大都使用天然桃胶、明胶、萘二磺酸钠、葡萄糖和糖精等，其效果还可以，但不是很好。至20世纪90年代我国开发了由芳香醛或芳香酮的磺酸盐、聚醚化合物与芳香磺酸盐组合的光亮剂，如硫酸锌－30、DZ－300－1、SZ－97光亮剂等，使镀液和镀层的性能有了很大改善，镀层光亮细致，可使用较高的电流密度，电流效率高，沉积速度快，而且成本也降低。

（2）硫酸盐镀锌工艺和镀液配制

1）硫酸盐镀锌工艺　见表7.1-21。

表7.1-21　硫酸盐镀液的组成及工艺条件

$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）	300～400	200～320	250～450	300～360
硫酸钠（Na_2SO_4）			20～30	
硫酸铝（$Al_2(SO)_3 \cdot 18H_2O$）				25～30
硼酸（H_3BO_3）	25	25～30		25
硫锌30光亮剂/$mL \cdot L^{-1}$	15～20			
SZ-97光亮剂/$mL \cdot L^{-1}$		15～20		
DZ-300-1光亮剂/$mL \cdot L^{-1}$			12～20	
氯化铵（NH_4Cl）				15
糖精				1.5
pH值	4.5～5.5	4.2～5.2	3～5	3.8～4.2
温度/℃	10～50	10～45	5～55	室温
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	20～60	10～30	1～10	1～15

注：1号的硫锌30光亮剂是武汉风帆电镀技术公司生产的，电流密度是指电镀线材时用的；2号的SZ-97光亮剂是上海永生助剂厂生产的，电流密度是指电镀线材时用的；3号的DZ-300-1光亮剂是平乡助剂厂生产的，电流密度是平卧式连续带钢电镀时采用的；4号工艺是过去长时间采用的，镀层无光亮。

2）镀液的配制　在渡槽中加入1/2左右的热水，然后依次加入硫酸锌、硫酸铝、氯化铵、硼酸等，搅拌至完全溶解。要注意选用杂质少和质量好的硫酸锌，为了确定硫酸锌的质量，做一次赫儿槽往往是必要的。若发现有铜、铁、铅杂质时，可用锌粉在配槽前处理；铁杂质用双氧水氧化后过滤出去。全部溶解后的镀液，最后加入添加剂，并充分搅拌均匀，调整pH值至工艺要求范围，用低电流密度0.2 A/dm^{2}处理数小时，即可进行试生产。

3）镀液中各成分的作用及工艺条件的影响

① 硫酸锌。硫酸锌是主盐，能提供镀液中得锌离子，其含量可在较大范围内变化200～450 g/L。通常吊镀采用下限浓度，而连续电镀线材和带材时，则采用上限或中限。若锌盐浓度过高，则镀层结晶粗糙，表面光泽性差。若浓度过低，则沉积速度降低，但镀层较为细致。

② 氯化铵和硫酸钠。它们是导电盐，能提高镀液的导电能力，有利于改善镀液的分散能力和覆盖能力。氯化铵还有助于阳极的溶解。

③ 硫酸铝和硼酸。它们都是镀液的缓冲剂，以稳定镀液的pH值。硫酸铝在镀液中当pH＝3～4时缓冲性能好，而硼酸在pH＝4～5缓冲性能好。一般硼酸的加入量为25～30 g/L，硫酸铝的溶解度较高，可以加到50 g/L。

④ 添加剂。硫酸盐镀液中由于没有络合剂，因而光亮剂占有重要的地位。如果没有添加剂，则只能得到粗糙或海绵状镀层。镀液中加入硫锌-30光亮剂或DZ-300-1光亮剂能提高阴极极化，改善镀液的分散能力和覆盖能力，并增加镀层的光亮性和整平性。

⑤ 温度的影响。硫酸盐镀锌通常在室温下进行，温度高时结晶粗糙。温度过低，镀液中会出现结晶，而电流密度也开不上去，所以最好保持在25～35℃为好。

⑥ pH值的影响。一般pH值保持在3.5～5.5范围内。若pH值偏低，对镀层光亮度有利，但电流效率下降，覆盖能力变差，且镀层易发黄。若pH值偏高，镀层粗糙发暗，局部出现灰黑色。

⑦ 电流密度的影响。电流密度的大小和很多因素有关，如材料的形状、锌离子的浓度、温度以及光亮剂的类型等。一般说来，随电流密度升高，阴极极化增大，镀层光亮细致，分散能力好，沉积速度快。只要镀层不烧焦，尽可能采用较大的电流密度。

⑧ 阴极移动。线材和带材的连续电镀是通过设备后端的收线机转动而让镀件移动的，而且移动的速度是很快的，这是为了适应采用较大电流密度的需要。线速度一般高达15～40 m/min，移动速度要与镀槽的长度、镀液的组成及采用的电流密度相适应。

3.7　镀锌后除氢处理

镀件在经过酸洗、阴极电解脱脂及电镀过程中都可能在镀层和基体金属的晶格中渗氢，从而造成晶格歪扭变形，使内应力增加，产生“氢脆”。氢脆对材料的力学性能危害比较大，特别对一些高强钢和弹簧钢等材料尤甚，如不除去，不仅影响部件的寿命，甚至会造成严重破坏事故。因此某些钢材和用于特殊条件下的部件，必须进行除氢处理。

除氢通常用热处理法。除氢的效果与除氢的温度和保温的时间有密切关系。一般说来，温度高和时间长，除氢较彻底。通常使用的温度为190～230℃，保温2～3 h，甚至更长些。

3.8　镀锌层钝化处理

为了提高镀锌层的耐蚀性，增加其装饰性，改进金属基体与涂料的结合力。通常都要进行钝化处理，以便在镀锌层上覆盖一层化学转化膜。一般镀锌层都采用铬酸盐钝化处理的方法。形成钝化膜的厚度大致在0.5 μm以内，虽然这层钝化膜非常薄，但可使镀锌层的耐蚀性明显提高，一般可提高6～8倍，并赋予锌层以美丽的外观及抗污染能力。

长期以来，镀锌层的钝化处理都采用铬酸或铬酸盐钝化。钝化液根据使用的浓度可分为高浓度、中等浓度和低浓度三种。过去多采用高浓度铬酸钝化，随着人们对环境保护意识的增强，现在大都采用低浓度钝化工艺。低铬钝化不仅减轻了污染，还降低了成本，而钝化膜质量与高浓度铬酸钝化质量相当。还有少数单位使用超低铬钝化的，主要用在自动生产线上。由于自动生产线是有节拍的，镀件在镀液中的时间相对比较长。

钝化膜的外观可分为彩虹色钝化、白钝化、淡蓝色、金黄色、军绿色、黑色钝化等。通常多采用彩虹色钝化。

（1）彩虹色钝化

1）彩虹色钝化工艺　钝化溶液含铬酸一般为3～5 g/L，钝化膜质量与高铬酸钝化基本相同，但膜层光亮度较差。因此，在钝化之前必须进行出光。通常用的出光液是稀硝酸1%～3%（或30～50 mL/L的硝酸）和5～10 mL/L的盐酸。低铬彩钝的主要优点是对环境污染小，废水容易处理，且成本较低。低铬彩虹色钝化工艺见表7.1-22。

表7.1-22　低铬彩虹色钝化液组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6
铬酐（CrO_3）	5	5	3	2～4	3～5	4
硝酸（HNO_3）/$mL \cdot L^{-1}$	3	3				
硝酸钠（$NaNO_3$）			3			
硫酸（H_2SO_4）/$mL \cdot L^{-1}$	0.4	0.3		0.2～0.4		
硫酸钠（Na_2SO_4）			1			
盐酸（HCl）/$mL \cdot L^{-1}$				2～3		
氯化钠（NaCl）						4～5
醋酸（HAC）/$mL \cdot L^{-1}$		5				
硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）					1～2	
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	1					
高锰酸钾（$KMnO_4$）	0.1					
pH值	0.8～1.3	0.8～1.3	1.6～1.9	1.2～1.8	1～2	1.5～2
温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温	室温
空气中停留时间/s	5～8	5～8	10～30	8～20	10～20	15～30

注：3号工艺适用于自动线。

2）彩虹色钝化注意事项

① 对镀锌层的质量要求应具有结晶细致、光泽性好的外观。由于低铬酸钝化液无化学抛光作用，所以必须要求镀锌层的质量好一些，且均匀一致。

② 钝化温度最好在15～35℃之间为宜。若温度过高，则钝化膜厚而疏松，结合力不好；温度低，成膜慢，色淡膜薄。如果是在自动线上，最好控制在25℃左右，以确保同一时间内能获得相同的色彩和钝化膜质量。

③ 钝化时，镀锌件要与钝化液进行相对运动，这有利于镀液的对流和扩散，使膜层均匀一致，并能防止镀件粘贴在一起。在自动线上钝化时，必须采用压缩空气进行激烈搅拌，否则难以保证钝化膜质量。

④ 钝化时间以钝化液中的铬酐含量、活化剂浓度、pH值、以及工作温度而定。在自动线上尤为重要，一定要保持在工艺要求范围内。当其他条件相同时，夏季因温度较高，钝化时间应缩短，冬季要适当延长。

⑤ 钝化完后，清洗要彻底，高铬酸钝化尤为重要，如果残留有铬酸痕迹，将很快受到腐蚀，而出现“泛白点”现象。

⑥ 彩色钝化经吹干后，最好要经过烘烤老化处理，以提高膜层的耐蚀性和结合力。但老化温度不易过高，不得超过65℃。若温度高了，则钝化膜脱水而龟裂，耐蚀性明显降低。老化时间也不易过长，不应超过15 min，否则耐蚀性也下降。

（2）白色钝化

根据白钝化的工艺特点，可分为直接白钝化（或一次白钝化）和间接白钝化（二次白钝化）。间接白钝化的特点是首先进行彩色钝化，以后进行漂白，将彩色去掉。其工艺流程为：镀锌→清洗→清洗→3%硝酸溶液出光→清洗→彩色钝化→清洗→清洗→碱漂（Na_2S 20 g/L，NaOH 20 g/L，室温下20 s左右）→清洗→清洗→90℃以上热水烫洗→迅速甩干或烘干。

1）直接白钝化工艺　工艺流程：光亮镀锌→清洗→清洗→白钝化→清洗→清洗→在含0.1～0.2 g/L铬酐的热水中烫洗→甩干或烘干。其工艺见表7.1-23。

表7.1-23　低铬白钝化液组成及工艺条件

g·L⁻¹

组成及工艺条件	1	2	3	4	5
铬酐（CrO_3）	2～5	2～5	2～5	2～5	
三氯化铬（$CrCl_3\cdot6H_2O$）	1～2	1～2	0～2		
硝酸（HNO_3）/mL·L^{-1}	30～50	30～50	30～50	10～30	5
硫酸（H_2SO_4）/mL·L^{-1}	6～9	10～15	10～15	3～10	
盐酸（HCl）/mL·L^{-1}			10～15		
氢氟酸（HF）/mL·L^{-1}		2～4		2～4	
氟化钠（NaF）	2～3		2～4		
醋酸镍（$Ni(CH_3COO)_2$）	1～3				
WX－8蓝绿粉					2
温度/℃	室温	室温	室温	室温	室温
时间/s　钝化液中	3～8	2～10	2～10	5～20	10～30
空中停留	5～10	5～15	5～15	5～10	5～12

注：5号工艺特别适用于自动线，WX－8蓝绿粉是上海永生助剂厂生产，钝化膜外观显蓝绿色。

2）注意事项　新配制的钝化液中，可加入少量的三价铬化合物，这有利于出现蓝白色，以后可以不加，只要更换溶液时把老的钝化液剩下1/4左右就可以了。钝化液中的氟化物具有化学抛光作用，但含量不易过高，否则会使膜层发雾。

为提高膜层的耐蚀性和抗变色能力，钝化完后，在热水烫洗时可放入0.2～0.5 g/L的铬酐是很有好处的，也是必要的，不仅提高了耐蚀性，还可防止黄迹和水迹的缺陷。

（3）军绿钝化

军绿色钝化又称橄榄色钝化，也叫五酸钝化。膜层厚而致密，其抗蚀性很高，超过其他颜色的钝化膜。经盐雾试验，出白锈时间达到600 h以上，出红锈时间超过1 300 h。常用的几种军绿色钝化工艺见表7.1-24。

表7.1-24　军绿色钝化液组成及工艺条件

mL·L⁻¹

组成及工艺条件	1	2	3	4	5
铬酐（CrO_3）/g·L^{-1}	30～50				
磷酸（H_3PO_4）	10～15				
硫酸（H_2SO_4）	5～8				
硝酸（HNO_3）	5～8				
盐酸（HCl）	5～8				
WX－5A		30			
ZG－87A			80～100		
UL－303				50～90	
军绿钝化剂/g·L^{-1}					10～15
pH值					1～1.5
温度/℃	室温	15～35	15～35	20～30	
时间/s　钝化液中	30～90	20～50	45～120	20～40	5～10
空中停留	30～50	10～20	5～10	10～60	

注：1号是过去常用的五酸钝化工艺；2号WX－5A是无锡钱桥助剂厂的产品，可加调色剂Cl－2 mL/L，色泽更为理想；3号ZG－87A是武汉材料保护研究所的产品；4号UL－303是日本上村工业公司的产品；5号军绿钝化剂是武汉风帆电镀技术公司的产品。

军绿钝化液中的磷酸具有重要而特殊的作用，它在钝化液中与铬酸钝化形成的膜结合起来，才能产生军绿色钝化膜层。所以磷酸或磷酸盐是军绿色成膜的必要成分。随着磷酸含量的增加，钝化膜的外观也由黑绿色逐渐变浅。磷酸含量一般保持在9～15 mL/L为宜。

（4）黑色钝化

镀锌层黑色钝化具有色泽均匀、纯黑乌亮、耐蚀性好等优点，深受人们的喜爱。适用范围迅速扩大，目前已大量应用于电子、汽车、仪表、日用五金和建筑装璜等行业。

通常使用的黑色钝化有两种类型：一种是银盐黑色钝化；另一种是铜盐黑色钝化。银盐钝化得到的膜层较厚，黑度高，膜较硬，其耐磨性和耐蚀性好，故应用的比较普遍。铜盐钝化的膜层较薄，黑度和耐使性较差，其质量不如银盐钝化，现在使用得比较少，但成本较低。黑色钝化工艺见表7.1-25。

银盐黑色钝化溶液的配制必须用蒸馏水或去离子水，化学药品最好用化学纯级。为了避免氯离子和银离子发生沉淀反应，而造成浪费，决不能引入氯离子。

表 7.1-25　黑色钝化液的组成及工艺条件　$mL \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件		银盐 1	银盐 2	银盐 3	银盐 4	铜盐 1
铬酐（CrO_3）/$g \cdot L^{-1}$		6～10				15～30
硫酸（H_2SO_4）		0.5～1.0				
醋酸（CH_3COOH）		40～50				70～120
硝酸银（$AgNO_3$）/$g \cdot L^{-1}$		0.3～0.5				
硫酸铜（$CuSO_4$）/$g \cdot L^{-1}$						30～50
甲酸钠（HCOONa）/$g \cdot L^{-1}$						70
WX－6A			100			
WX－6B			10			
ZB－89A				100		
ZB－89B				100		
CK－836A					80～100	
CK－836B					8～10	
pH 值		1.0～1.8	1.2～1.7	1.2～1.7	1 左右	2～3
温度/℃		20～30	20～35	20～30	10～30	室温
时间/s	在溶液中	120～180	30～90	45	30～120	2～3
	空气停留			75	30 左右	15

注：银盐 1 号工艺是一般用的三酸和银盐的黑色钝化工艺；银盐 2 号工艺中的 WX－6A 和 WX－6B 是无锡市钱乔助剂厂生产的产品；银盐 3 号工艺中的 ZB－89A 和 ZB－89B 是武汉材料保护研究所的产品；银盐 4 号工艺中的 CK－836A 和 CK－836B 是开封市电镀化工厂的产品。

4　电镀镉

4.1　镀镉层的性质和用途

镀镉层比较致密、柔软、延展性好，呈银白色。但在一般大气和工业大气条件下，它相对于钢铁基体而言是阴极性镀层；而在海洋性气候和不含工业大气的潮湿气候条件下，则属于阳极性镀层，此时对钢铁基体具有电化学保护作用。

镉的化学性质和镀锌层相似，在潮湿的空气中表面能生成一层碱式碳酸盐膜，具有一定的防护作用，可保护镉层使其不继续受到腐蚀。

镀镉和镀锌一样，往往对钢铁特别是高强钢部件易产生“氢脆”，但镀镉比镀锌产生氢脆的倾向性小些。因此，通常采用低氢脆镀镉作为结构钢、高强钢和弹簧钢部件的重要防护方法。但电镀后，仍需进行严格的除氢处理，或采用其他更有效的防渗氢措施。

镀镉还容易出现“镉脆”现象，通常是在较高温度，并同时存在一定应力条件下，可使钢和钛合金产生镉脆。由于镀镉层在 232℃以上能浸蚀到钢铁件的基体中去，能造成所谓“镉脆”现象，故使用温度不应超过 232℃。

镀镉层可以焊接，该镀层能减少镀铜电触点的氧化，还不增加接触电阻。镀镉层通常用在钢铁紧固件、管道件等受力件、铝和铝合金件、镁合金件以及与橡胶接触的钢件及铜件上。特别是一些弹性件、螺纹件、标准件以及航空航天、造船、电子及军工产品等习惯采用镀镉。但镉的蒸汽和它的可溶性盐类是有剧毒的，严重污染环境。因此，镀镉层的应用受到严格的限制，现在已经很少应用，大多数采用镀锌层和锌合金层来取代镀镉层。

4.2　氰化物镀镉

大多数镀镉仍采用氰化镀镉，镀液中的主要成分是氰化物与镉的氧化物和其盐类，它们反应后生成镉氰化钠络合物和游离氰化钠，所以有较强的阴极极化作用，从而可以获得较为平滑、细致和均匀的镀层。在含有添加剂时，还能获得光亮、孔隙少和高耐蚀性的镀层，但易产生氢脆现象，所以主要用在抗拉强度较低的钢材防护上。在较高的电流密度下，可获得疏松多孔的“松孔”镀镉层。这种镀层有利于氢的逸出，容易除氢。

（1）氰化镀镉工艺（表 7.1-26）

表 7.1-26　氰化物镀镉液组成及工艺条件　$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	1	2	3	4
氧化镉（CdO）	30～40	30～40		
硫酸镉（$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$）			75～85	75～85
氰化钠（NaCN）	90～120	100～120	100～120	100～140
氢氧化钠（NaOH）	15～25	15～25	20～30	20～30
硫酸钠（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）		40～60		
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	1～2	1～1.5	1～1.5	1～1.5
磺化蓖麻油	8～12	8～12		8～12
温度/℃	15～40	15～40	18～40	18～40
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1～3	0.8～1.5	1～2	2～4

溶液的配制　若用氧化镉配制时，先用少量水将氰化钠溶解，然后将氧化镉直接加入到不断搅拌的氰化钠溶液中，使之完全溶解，操作过程要注意通风；若用硫酸镉配制溶液时，先将与等量的氰化钠作用，生成氰化镉，洗去硫酸根离子，再将氰化镉溶于氰化钠溶液即可。

（2）镀液中各成分的作用及工艺条件的影响

1）镉化合物　通常主盐用氧化镉或硫酸镉，提供镉离子，在镀液中与氰化钠作用生成镉氰络合物，其反应式如下：

$$CdO + 4NaCN + H_2O = Na_2Cd(CN)_4 + 2NaOH$$

通常氧化镉的含量控制在35~40 g/L为宜。

2）氰化钠 在镀液中保持一定量的游离氰化物是有利的，可提高阴极极化作用，并能保证阳极正常溶解，稳定电镀液。一般控制氰化钠的总量与镉之比为3~4范围内。

3）氢氧化钠 其主要作用是提高镀液的导电性。当氢氧化钠含量过高时，电流效率降低，使镀层发暗和带有暗色条纹，甚至起泡。若含量过低，镀液的分散能力下降，导电性差，影响镀层质量。一般氢氧化钠控制的含量在15~25 g/L之间。

4）硫酸钠 其主要作用是稳定镀液，并提高镀液的导电性。若含量太低，阳极容易钝化，并影响沉积速度。

5）磺化蓖麻油 它可提高镀液的分散能力，使镀层结晶细致平滑、有光泽，并能掩蔽金属杂质。

6）硫酸镍 它能改善镀层质量，增强表面光泽性等。

7）温度的影响 氰化镀镉可在常温下进行，温度低时允许使用的电流密度小，沉积速度慢，但镀层结晶比较致密；温度不宜超过40℃，否则镀层结晶粗糙。

8）电流密度的影响 阴极电流密度必须与镀液的温度相适应，在允许范围内，可适当开的大些，这样有利于镀层结晶细致和均匀，并能提高镀镉的沉积效率和产品效率。

9）添加剂 在镀液中常加入无机盐类作添加剂，例如镍和钴的金属盐；还有用有机物的，如磺化蓖麻油、萘酚磺酸、萘二磺酸和亚硫酸盐纸浆等。这些添加剂一般都能改善和提高镀层质量，但往往也会增加镀层的脆性，以少加和勤加为好。

10）杂质 若镀液被铅、锡、锑和砷等重金属污染时，镀层发灰发暗，并出现斑点。可用小电流密度（0.1~0.3 A/dm^2）通电处理除去之。当被有机杂质污染时，镀层会产生条纹和空隙。可加入1~2 g/L活性炭，充分搅拌后，静置8~24 h，过滤去除。

4.3 氨羧络合物镀镉

镀液中主要含有氯化铵、氨三乙酸（NTA）、乙二胺四乙酸（EDTA）和氯化镉等，其中氨三乙酸和乙二胺四乙酸都是镉的络合剂，对镉具有较强的络合能力，阴极极化作用较大，所以可以得到结晶致密的镀层，且镀液的分散能力和覆盖能力也好，得到的镀层质量和氰化镀镉层相当。但缺点是工艺不够稳定，沉积速度慢，对杂质较为敏感等。

（1）氯化铵-氨三乙酸镀镉液组成及工艺

氯化镉（$CdCl_2 \cdot 3/2H_2O$）40~45 g/L，氯化铵（NH_4Cl）90~150 g/L，氨三乙酸［$N(CH_2COOH)_3$］120~160 g/L，固色粉0.5~1，pH值7.5~8.5，温度室温，阴极电流密度0.5~1.2 A/dm^2。

（2）氯化铵-氨三乙酸-乙二胺四乙酸镀镉液组成及工艺

硫酸镉（$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$）40~50 g/L，氯化铵（NH_4Cl）180~220 g/L，氨三乙酸［$N(CH_2COOH)_3$］60~80 g/L，乙二胺四乙酸［$(NCH_2)_2(CH_2COOH)_4$］20~30 g/L，氯化锌（$ZnCl_2$）0.1~0.2 g/L，硫脲（NH_2CSNH_2）1~1.5 g/L，阿拉伯树胶粉1~3 g/L，海鸥洗涤剂或十二烷基硫酸钠0.1~0.3 mL/L或（g/L），pH值5.8~6.5，温度室温，阴极电流密度0.5~1.2 A/dm^2。

镀液配制：

1）将氯化铵倒入镀槽中，加入热水（约80℃左右）至计算体积的1/3，搅拌至完全溶解；将氯化镉或硫酸镉加入到氯化铵溶液中，搅拌至溶解。

2）在另一容器中用适量的水将氨三乙酸和乙二胺四乙酸混合后调成糊状，在不断搅拌的条件下慢慢加入质量分数20%的氢氧化钠溶液，直至溶液澄清为止，此时的pH值约为6。

3）将溶液2）在不断搅拌的情况下加入到溶液1）中，调整pH值至工作范围，再加入其他成分等，加水至规定体积，过滤、分析、调整合格后，通电处理若干小时后，即可投入生产。

4.4 酸性镀镉

酸性镀镉主要成分是硫酸镉，镀液中不加络合剂，成分简单，容易配制，成本低廉。为了防止硫酸镉在溶液中水解，通常需加入一定量的硫酸和少量的添加剂。该镀液中不加络合剂，故阴极极化较小，分散能力和覆盖能力较差，仅适用于电镀形状比较简单的部件。此外，还加入适量的添加剂，以提高镀液的分散能力和促使镀层结晶细致。常用的添加剂有明胶、苯酚和萘二磺酸等。其工艺如下：

1）硫酸盐电镀工艺 硫酸镉（$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$）100~120 g/L，硫酸（H_2SO_4 $d=1.84$）30~35 g/L，乙醇（C_2H_5OH）100~120 g/L，明胶20~30 g/L，温度室温，阴极电流密度1.5~2 A/dm^2。

2）氟硼酸盐电镀工艺 氟硼酸镉［$Cd(BF_4)_2$］250 g/L，硼酸（H_3BO_3）15 g/L，氟硼酸铵（NH_4BF_4）55 g/L，温度30℃，阴极电流密度1~6 A/dm^2，pH值3.6~3.8。

4.5 镀后处理

镉镀层的后处理一般包括两个方面：一是除氢，二是钝化。镀镉层钝化处理方法基本和镀锌层相同，可参照镀锌层钝化工艺进行。

镀镉后，除氢时间的长短应根据部件材质强度的大小来确定，对高强钢来说，其抗拉强度为1 240 MPa以上的，应除氢的温度为（190±5）℃，时间为8~23 h。

除氢冷却后，再进行钝化处理。如果经较长时间除氢后，镉镀层氧化的比较严重，可在钝化前用质量分数10%硫酸或3%的硝酸出光，然后再钝化，才能得到良好的钝化膜。

5 电镀铜

铜镀层呈粉红色，均匀、细致，具有极好延展性、导电性、导热性，但在空气中极易被氧化而失去光泽。不同工艺所镀出的铜镀层色调有所不同。电镀工艺中，铜镀层用途广泛，主要用来作底镀层，中间镀层，也可以作表面镀层。例如：利用铜镀层的柔软性、延展性与其他镀层有良好的结合力的优点，作钢铁基体上防护装饰性镀层的底镀层和中间镀层；塑料金属化镀层的中间镀层；锌合金基体的底镀层、中间镀层；印制板孔金属化的加厚镀层；局部防渗碳镀层。镀层经过着色或防变色处理后，也可以作为表面层。

目前使用的镀铜工艺主要有氰化物镀铜、酸性硫酸盐镀铜和焦磷酸盐镀铜等三种，其工艺各具有特点：氰化物镀铜可以直接镀在各种基体上，但不易获得很厚的镀层，常用它进行预镀，该镀液有剧毒，严重污染环境；硫酸盐镀铜由于近年来研制出了良好的光亮剂，使镀层性能大大改善，应用面越来越广，应用量最大，但缺点是在钢铁基体上不能直接电镀；焦磷酸盐镀铜层结晶致密，分散能力好，但由于焦磷酸盐水解生成正磷酸盐，使工艺范围变窄，镀液粘度增大，导电性降低，沉积速度下降。此外，还有氨基磺酸盐镀铜、有机胺镀铜、柠檬酸盐-酒石酸盐镀铜以及HEDP镀铜等，近几年来也有所发展和应用。

5.1 氰化物镀铜

氰化镀铜结晶细致，与基体结合力好，镀液分散能力



好，但镀液稳定性较差。氰化物镀铜液可以直接镀在钢铁基体、锌合金基体、铜合金基体上作为打底镀层。又因氰化物有剧毒，严重污染环境。电镀工作者为取代氰化镀铜进行了不懈的努力，并取得了良好的效果。

(1) 氰化镀铜液组成及工艺条件（表 7.1-27）

表 7.1-27　氰化镀铜液组成及工艺条件　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
氰化亚铜（CuCN）	35	53		55～65	30～55
铜（Cu）			18～28		
氰化钠（NaCN）	50			65～90	40～75
游离氰化钠（$NaCN)_游$			6～12		
氰化钾（KCN）		103			
氢氧化钠（NaOH）	10		6～8	8～15	4～20
碳酸钠（Na_2CO_3）	15			15～30	20～30
酒石酸钾钠	30		15～25	30～35	30～50
硫氰酸钾（KCNS）			6～10		
硫酸锰（$MnSO_4$）			0.08～0.12		
铜光亮剂 60#		1.25			
光亮剂 SP-034/$mL \cdot L^{-1}$					6～8
高区走位剂 SP-033/$mL \cdot L^{-1}$					2～4
碱铜-99A/$mL \cdot L^{-1}$				8～14	
pH 值					10
温度/℃	50～60	55～65	55～65	35～55	40～50
电压/V					挂 1～3、滚 4～8
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.5～2	0.5～2.2	1.5～3 正:反 = 25:35	1～2.5	0.5～3
阳极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$		1～1.6			
过滤		碳芯滤			棉芯滤
阴极移动/$cm \cdot min^{-1}$		40～60			

注：1 号为无光亮镀铜；2 号为半光亮镀铜，适用于锌合金基体和塑料打底。由乐思公司提供；3 号为周期换向电流，光亮镀铜；4 号为光亮镀铜，北京兰丽化工科技中心提供；5 号为光亮镀铜，由达成洋行提供添加剂。pH 由 $NaHCO_3$ 调整。

(2) 镀液配制

1) 将计量的氰化钠（钾）溶于去离子水中，必要时可加温。

2) 在不断搅拌下将氰化亚铜缓缓加入，使溶解。

3) 加水至接近所配容积，加温至工艺条件要求，开启过滤机（用活性炭芯）过滤 2～4 h，加入其他成分，调整溶液至所需体积，分析镀液。

4) 小电流电解 1～2 h，试镀。

(3) 电极反应

氰化物镀铜液为络合物电解液，其主要络合物为氰化钠（钾），主盐为氰化亚铜。在镀液中存在有络离子 $Cu(CN)_2^-$、$Cu(CN)_3^{2-}$、$Cu(CN)_4^{3-}$，在铜氰络离子中，它们的不稳定常数都很小，分别为 $K_1 = 1.0 \times 10^{-24}$、$K_2 = 2.6 \times 10^{-29}$、$K_3 = 5.0 \times 10^{-32}$。

在络合物电解液中，都存在着络合和解离的平衡。在阴极上直接放电的到底是那种主要离子呢？通过分析测定和计算表明：带负电且配位数较高的络离子，容易更强地受到双电层电荷的排斥，以致不宜在阴极界面上放电，所以在阴极上直接放电的总是配位数较低的络离子。但往往还和络离子的类型、游离络离子的多少以及镀液的 pH 值等因素有关。

根据以上情况分析，在铜氰络离子中有可能是 $Cu(CN)_2^-$ 络离子在阴极上直接放电。

阴极：

$$Cu(CN)_2^- + e = Cu + 2CN^-$$

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^-$$

由于有析氢的副反应存在，使镀液电流效率较低（60%～70%），而且游离 CN^- 浓度越高，电流效率越低。

阳极：铜阳极是可溶性阳极。

$$Cu + 3CN^- - e = Cu(CN)_3^{2-} \quad Cu(CN)_3^{2-} = Cu(CN)_2^- + CN^-$$

或 $Cu + 4CN^- - e = Cu(CN)_4^{3-}$

副反应有氧气析出：

$$4OH^- - 4e = O_2\uparrow + H_2O$$

氧气的析出，不仅降低了阳极电流效率，还加速了游离 CN^- 的水解。此时若镀液温度过高，将发生如下反应：

$$2NaCN + 2H_2O + 2NaOH + O_2 = 2Na_2CO_3 + 2NH_3$$

又由于镀液中的氢氧化钠与空气中的二氧化碳作用生成碳酸钠：

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$$

使镀液中积累了过多的碳酸盐。

(4) 镀液中各主要成分的作用



1）氰化亚铜 是镀液的主盐。当电镀进行时，Cu^{+}主要靠阳极溶解来提供。但由于阳极电流效率达不到100%，必要时需向镀液中补充氰化亚铜。补加的氰化亚铜必须先溶解在氰化钠（钾）溶液中，过滤后才可放入镀液。

2）氰化钠（钾） 是络合剂，为维持镀液的稳定，镀液中需要含有一定量的游离氰化物。游离氰化物含量过低时，阴极极化和镀液稳定性降低，严重时阳极周围会出现蓝色，镀层粗糙。游离氰化物含量过高，阴极极化增大，有利于获得致密镀层，但阴极电流效率下降。由于钾盐的溶解度大于钠盐，钾盐镀液使用的电流密度范围比较大。

3）氢氧化钠 氢氧化钠可以提高溶液的导电性，改善镀液的分散能力。但在Zn基体上镀铜，最好不加或少加NaOH。

4）碳酸钠 一般镀液开缸时可不加碳酸钠，碳酸钠是镀液长期使用后积累形成的。它在一定程度上对镀液的pH有缓冲作用，但浓度过高，如Na_2CO_3超过60 g/L，将导致阳极钝化，电流效率下降，产生暗红色粗糙的镀层。

5）酒石酸钾钠 酒石酸钾钠是辅助络合剂，可改善阳极溶解，提高电流效率。它的消耗主要是带出损失。

（5）工艺条件的影响

1）温度 氰化物镀铜的温度以50～60℃为宜。温度过低阳极电流效率太低，镀层粗糙；温度过高将导致氰化物分解，对操作人员不利，并加速溶液中碳酸盐积累。

2）电流密度 无添加剂的镀液，阴极电流密度一般为0.25～1 A/dm^2，有添加剂的镀液，阴极电流密度最高可达2.5 A/dm^2。阳极电流密度靠阳极面积控制，一般$S_A:S_K=(1\sim2):1$。

3）搅拌 氰化物镀铜采用阴极移动。不使用空气搅拌。

4）过滤 宜采用连续过滤。镀液过滤2～5次/h，为宜。对某些装饰性电镀工艺的底层，必要时可采用活性炭芯连续过滤。

5）阳极 阳极采用纯铜阳极。可以是压延的铜板，也可以是装在钛篮中的铜角。为防止阳极泥渣进入镀液，阳极应放入阳极袋中。

6）电源

① 直流电源。氰化物镀铜多用直流电源，直流电源给出的波纹系数应小于5%。

② 周期换向电源。采用周期换向电流电镀，可以改善镀液的整平性，提高阴极电流密度，减少镀层孔隙率，但降低了镀层的沉积速度。

换向周期可以是正向∶反向＝15 s∶5 s或20 s∶5 s。也可根据需要调整正反向比例。采用周期换向电源，配合以硫酸锰等光亮剂，可以获得光亮镀层。

（6）杂质的影响及消除

1）镀液的维护 氰化镀铜液稳定性较差，故严格管理镀液成分和控制操作条件至关重要。镀液中的Cu^{+}离子主要由阳极溶解供给。欲控制镀液稳定，需密切注意阳极面积和游离氰化物浓度；工作温度变化范围尽可能小；对复杂程度不同的零件选择好电流密度等操作条件，此外按时补加添加剂，以保持镀液的最佳状态。

2）镀液中的杂质及处理

① 碳酸盐。碳酸盐是工作过程中逐渐积累的，过量的碳酸盐导致阴极电流效率降低，阳极钝化，至使镀层粗糙，疏松。处理Na_2CO_3可以利用冬季的低温，使Na_2CO_3在槽底沉淀，过滤除去。再将溶液分析调整便可正常使用。对于K_2CO_3则只能使用化学法，生成难溶物$CaCO_3$和$BaCO_3$，

$$Ba(OH)_2 + K_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2KOH$$
$$Ca(OH)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2KOH$$

可按13 g K_2CO_3需7 g $Ca(OH)_2$计算，沉淀后过滤除去。溶液中生成的过量KOH，可用酒石酸中和。

② 锌。镀液中锌含量达到0.1 g/L，便会影响镀层光泽，甚至出现条纹。Zn^{2+}可通过0.3～0.5 A/dm^2小电流电解处理除去。也可以在60℃左右，加入0.2～0.4 g/L Na_2S使之生成ZnS沉淀。再通过活性炭吸附，过滤除去。

③ 铅。镀液中Pb含量在0.015～0.03 g/L时，可以作为光亮剂，但当含量达到0.1 g/L时将影响镀层色泽，使镀层粗糙，同时增加镀层内应力，使镀层变脆。可通过加入Na_2S使之生成沉淀除去。为避免溶液中铜的损失，在进行Na_2S处理前，需补足游离氰化物浓度。

④ 铬。镀液中的铬主要是由不洁的挂具带入。镀液中含有Cr^{6+} 0.3 mg/L便会导致电流效率降低，镀层色泽变暗，镀层应力高，以至出现爆皮。处理Cr^{6+}用连二亚硫酸钠（俗称保险粉）$Na_2S_2O_4\cdot2H_2O$。

$$S_2O_4^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 4H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 2SO_4^{2-} + 2OH^-$$

处理方法：在镀液60℃下，搅拌下按0.2～0.4 g/L加入保险粉，连续搅拌0.5 h左右，趁热过滤，除去沉淀物。含有酒石酸钾钠的镀液，被还原生成的Cr^{3+}与酒石酸钾钠络合而不产生沉淀。对这种镀液中可加入一定量茜素，使Cr^{6+}与茜素生成络合物，然后用活性炭吸附过滤除去。

⑤ 有机杂质。有机杂质使镀铜层发脆，并降低它与基体的结合力。可以用活性炭处去。

5.2 硫酸盐镀铜

硫酸盐镀铜广泛应用于防护装饰性电镀、塑料电镀、电铸以及印制线路板孔金属化加厚，镀铜和图形电镀的底镀层。

硫酸盐镀铜溶液，分为两种类型，一种是用于零件电镀的"高铜低酸"镀液，这种镀液所得镀层高整平、光亮、韧性好；另一种是用于印制板电镀的"高酸低铜"镀液，这种镀液具有极好的分散能力和覆盖能力，很适应穿孔电镀，镀层均匀细致，韧性好。当然两类型镀液各有添加剂与之匹配。

（1）硫酸盐镀铜电极反应

含有硫酸铜、硫酸的镀铜液，在直流电压作用下，发生如下电极反应。

阴极：$Cu^{2+} + 2e = Cu$

$2H^{+} + 2e = H_2\uparrow$

阳极：$Cu - 2e = Cu^{2+}$

阳极还可能发生不完全氧化，$Cu - e = Cu^{+}$

以及阳极与镀液接触时产生歧化反应，$Cu + Cu^{2+} = 2Cu^{+}$

亚铜离子在阳极表面容易产生"铜粉"和氧化亚铜（Cu_2O），进入镀液，使阴极表面形成粗糙无光泽的镀层。因此，在电镀过程中应尽量避免Cu^{+}的出现，采用含磷的铜阳极和镀液空气搅拌，能较好的解决了这个问题。

（2）光亮硫酸盐镀铜

1）光亮硫酸盐镀铜工艺 见表7.1-28。

2）镀液配制

① 向镀槽内，注入1/4容积的纯水，在搅拌下缓缓加入计量的硫酸，借助于所释放的热量，加入计量的硫酸铜，搅拌使全部溶解。注意温度不要超过60℃。

② 加入H_2O_2 1～2 mL/L，搅拌1 h，升温至65℃，保持1 h，以赶走多余的H_2O_2。

③ 加活性炭3 g/L，搅拌1 h，静置1 h后过滤，直至溶液中无炭粉为止。将溶液转入镀槽中。

表 7.1-28 硫酸盐镀液组成及工艺条件

g·L^{-1}

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）	150 ~ 220	180 ~ 220	160 ~ 240	200 ~ 240	80 ~ 100
硫酸/H_2SO_4）	50 ~ 70	50 ~ 70	40 ~ 90	55 ~ 75	200 ~ 220
氯离子（Cl^-）/mg·L^{-1}	20 ~ 80	20 ~ 80	30 ~ 120	30 ~ 100	20 ~ 120
M	0.000 3 ~ 0.001				
N	0.000 2 ~ 0.000 7	0.003 ~ 0.008			
SP	0.01 ~ 0.02				
TPS		0.01			
聚乙二醇 M6000	0.05 ~ 1				
AEO	0.01 ~ 0.02				
OP-21		1			0.2 ~ 0.5
噻唑啉基二硫代丙烷磺酸钠					0.005 ~ 0.2
甲基紫		0.01			0.01
210 A/mL·L^{-1}			2 ~ 5		
210 B/mL·L^{-1}			0.3 ~ 1.5		
210 C/mL·L^{-1}			0.3 ~ 1.5		
光亮剂 2001-1/mL·L^{-1}				3 ~ 4	
温度/℃	10 ~ 40	7 ~ 40	18 ~ 40	15 ~ 40	10 ~ 40
电压/V			2 ~ 5		
阴极电流密度/A·dm^{-2}	2 ~ 4	1 ~ 6	1.5 ~ 8	1.5 ~ 8	1 ~ 2.5
空气搅拌或阴极移动	需要	需要	需要	需要	需要
过滤			需要	需要	需要

注：M 为 2-巯基苯并咪唑；N 为乙撑硫脲（2-咪唑烷硫铜）；SP 为聚二硫丙烷磺酸钠；TPS 为 NN-二甲基硫代氨基甲酰基丙烷磺酸钠。

1 号和 2 号工艺，镀后镀层必须除膜，以保证与后续镀镍层的结合力。

除膜方法：氢氧化钠 30 ~ 50 g/L
十二烷基硫酸钠 2 ~ 4 g/L
温度 40 ~ 60℃
时间 10 s

除膜后，充分清洗和用稀硫酸活化，方可继续电镀。或用电解法除膜。

④ 加入计量的盐酸（密度 1.19 g/cm^3，质量分数为 37% 的浓盐酸，加入 0.1 mL，相当增加 Cl^- 44 mg/L），加入计量的添加剂，加纯水至所需体积。挂入预先准备好的阳极。

⑤ 以阳极电流密度 0.4 A/dm^2 电解处理，约 3 h，镀液即可以进行试镀。

3）镀液中各成分的作用

① 硫酸铜。硫酸铜是镀液的主盐，供给电沉积所必须的 Cu^{2+}，硫酸铜浓度过低，将降低电流密度上限，降低沉积速度，影响镀层的光亮度；浓度过高会降低镀液的分散能力，同时因硫酸铜溶解度的限制会析出硫酸铜结晶，以 180 ~ 200 g/L 为宜。

② 硫酸。硫酸的主要作用是提高溶液的导电度。若镀液中硫酸浓度过低，导致阳极铜的不完全氧化，生成 Cu_2O，使镀层产生“铜粉”或毛刺，同时使镀液分散能力降低；硫酸浓度适当，镀液电流密度范围宽，镀层光亮、整平能力达到最佳效果；硫酸浓度过高，影响镀层的光亮度和整平度。

③ 氯离子。氯离子是阳极活化剂，它可以帮助阳极正常溶解，抑制了 Cu^+ 的产生，提高镀层光亮和整平能力。Cl^- 浓度过低，导致出现阶梯状镀层，高电流区易烧焦，镀层易出现麻沙点或针孔；Cl^- 浓度过高，导致阳极表面出现白色胶状膜层，无论添加多少光亮剂，镀层都不会光亮。Cl^- 浓度以 40 ~ 90 mg/L 为宜。

④ 添加剂。优秀的组合添加剂，会使镀液稳定、产品合格率高、工作效率高的效果。当前添加剂及其材料多已商品化，无论是自己配制添加剂还是购买商品添加剂都需要首先搞清楚自己所镀产品的要求。不同要求的镀层对添加剂的要求也有区别。如：装饰性镀层更重视镀层的起亮速度和高度整平性；防护装饰性的镀层更重视镀层的整平性、柔软性；线路板镀层更需要极好的低电流区走位，镀层分布均匀和镀层的延展性等。

镀铜添加剂主要由四部分组成：载体、光亮剂、整平剂和润湿剂。

a）载体。好的载体材料可以帮助光亮剂、整平剂的效果发挥到最佳，载体多为表面活性剂配制而成，不可能由单一材料达到最佳效果。如：聚醚类化合物、乙二胺的四聚醚类阴离子化合物、聚乙烯亚胺的季胺化加成物等，其产品如：聚乙二醇 M6000、聚乙二醇 M10000、OP-21（非离子表面活性剂）、PN、（聚乙烯亚胺烷基盐）等。

b）光亮剂和整平剂。有机多硫胺类化合物、有机多硫化合物、含巯基的杂环化合物、有机染料如茜素蒽醌兰重氮聚合物等，在载体配合下具有光亮、整平的效果，两种效果



可能出现在同一材料上，其中染料则更偏重整平能力。商品如：M、N、SP、BSP（苯基聚二硫二丙烷基磺酸钠）、SH－110（噻唑啉基丙烷磺酸钠）、TPS、甲基紫以及经磺化处理的易溶性M、AESS、MESS、GISS和HP等。

c）润湿剂。多为表面活性剂组成。常用的有十二烷基硫酸钠等，润湿剂主要为降低电极与镀液的界面张力，在一定程度上防止针孔、麻点的产生。某些载体也有一定润湿效果。鉴于光亮酸铜需采用空气搅拌，因此只能选择低泡润湿剂。

4）镀液维护。使用镀液的工作条件要严格把握，硫酸铜、硫酸、氯离子要定期分析，调整到工艺范围。添加剂的补充要依据工艺使用说明书中给出的消耗数据和赫尔槽试验结果。

如果不慎使镀液中氯离子过量，可用以下方法除去。

① 氯离子去除

a）沉淀法。向溶液中加入碳酸银（3.9 g Ag_2CO_3 可沉淀 Cl^- 1 g），使生成的AgCl沉淀除去。$Ag_2CO_3 + 2Cl^- + 2H^+ = 2AgCl\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ 用这种方法，在处理前应先分析 Cl^- 的浓度，同时AgCl沉淀很细，应该用1 μm的滤芯滤除。

b）电解法。以钛或石墨为阳极，以瓦楞形不锈钢板为阴极，在40～50℃下，阳极电流密度3～4 A/dm²，电解处理，使 Cl^- 被氧化成氯气除去。

$$2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow$$

c）Zn粉处理法。利用Zn粉还原 Cu^{2+} 成 Cu^+，Cu^+ 与 Cl^- 生成 Cu_2Cl_2 沉淀，用活性炭粉吸附除去，但残留在溶液中的 Zn^{2+} 会成为溶液中的杂质，易引起镀层出现麻沙点，因此，使用此法应严格分析控制。

② 工作温度。工作温度20～35℃，温度太低溶液流动性差，影响添加剂的分散，镀液工作状态不正常；温度太高，将造成添加剂分解，增加添加剂消耗，而且镀层光亮度下降。

③ 空气搅拌和阴极移动。硫酸盐镀铜易采用空气搅拌，以防止产生 Cu^+。若只采用阴极移动，则每日必须添加质量分数为30% H_2O_2 0.1～0.2 mL/L（稀释10倍后加入），并充分搅拌，使 Cu^+ 转化为 Cu^{2+}，

$$2Cu^+ + 1O_2/2 + 2H^+ = 2Cu^{2+} + H_2O$$

反应消耗 H_2SO_4，这也说明了镀液需要定期补加硫酸的原因。

④ Pb、Zn、Fe和有机杂质都会污染镀液，可以通过小电流和活性炭处理除去。

⑤ 镀液的净化。经过长期使用的镀液，金属杂质、有机杂质不断积累，需要清除以恢复镀液的正常状态。处理方法如下：先将镀液转入备用槽，分析调整使主盐浓度正常。加质量分数为30% H_2O_2 3 mL/L，充分搅拌1 h以上。将镀液加热到65℃左右，赶走多余 H_2O_2。在搅拌下加入粉末状活性炭3～5 g/L，搅拌1 h以上，静置，过滤，将清液转入工作槽中。最好通过赫尔槽试验检测处理效果。按开缸量补加添加剂，试镀。

5.3 高分散能力光亮、半光亮硫酸盐镀铜

高分散能力的光亮、半光亮硫酸盐镀铜以线路板（硬板和柔性板）镀铜用量最大，也适用于电铸、塑料金属化电镀的底层。当前，线路板电镀广泛应用光亮镀层，半光亮镀层的添加剂不含硫，镀层柔软度高，耐热冲击性能使它能顺利通过美国军标 Mil SPEC-P-5501C。半光亮铜也可应用于装饰电镀上作为沙铜镀层。

（1）高分散能力硫酸盐镀铜工艺

镀铜液组成及工艺条件 见表7.1-29。

表7.1-29 镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）	80～120	60～90	70～100	60～100
硫酸（H_2SO_4）	180～220	166～202	170～220	166～210
氯离子（Cl^-）/mg·L⁻¹	20～80	40～80	50～100	30～60
OP-21	0.2～0.5			
SH-110 $C_6H_{10}S_4NO_3Na$	0.005～0.02			
甲基紫	0.01			
SWJ-9503 M/mL·L⁻¹			8	
SWJ-9503 R/mL·L⁻¹			2	
PCM/mL·L⁻¹		2.5～7.5		
CM-MU/mL·L⁻¹				15～25
CM-R/mL·L⁻¹				3～8
温度/℃	20～25	21～32	18～38	20～35
阴极电流密度/A·dm⁻²	1～2	1～2	0.5～4	0.5～3
阳极电流密度/A·dm⁻²				
空气搅拌或阴极移动	需要	需要	需要	需要
过滤		连续	连续	连续

注：1. 2号添加剂由西普列公司提供。
2. 3号添加剂由深圳市圣维健化工有限公司提供（适用于硬板和柔性板）。
3. 4号半光亮镀层。添加剂由香港专域化学公司提供。

（2）镀液的维护

为保证镀液正常工作，使镀层尽可能分布均匀，在镀槽配备和工艺管理上要求格外谨慎。

1）镀液各成分定期分析调整，添加剂正常补加。定期清除杂质污染。

2）电源要合理配置，最好采用全密封水冷式高频开关电源。也可使用脉冲电镀电源。

3）阴极移动的方向最好与阳极表面成45°角，这样有利于孔内溶液的移动和气泡被及时赶出。移动速度15～20次/min。

4）空气搅拌用无油压缩空气给溶液带来中度到强烈的搅拌。压缩空气流量一般为0.3～0.8 m³/min，应可调。空气出口布局要合理，避免出现死角。

5）过滤与空气搅拌相配合，镀液要采用连续过滤，过滤精度5 μm，溶液交换量2～6次。过滤液的进出口要安排好，以防出现死角。

6）阳极

① 阳极材料。硫酸盐光亮、半光亮镀铜，要使用含磷的铜阳极，含磷质量分数为0.035%～0.07%，铜质量分数不小于99.9%。磷铜可以做成铜角、铜球或铜板，将铜角、铜球装入钛篮，钛篮外套以聚丙烯布制成的阳极袋，袋长比钛篮长3～4 cm。用钛篮的优点是能及时补充所消耗的铜阳极，保持阳极面积足够大，一般维持阳极与阴极面积比为（1.5～2）：1。

为什么要使用磷铜阳极？从电极过程的反应中，我们看到在铜阳极上，会有 Cu^+ 生成，若 Cu^+ 不能及时变成 Cu^{2+}，它就会严重干扰电极过程的进行，生成铜粉或 Cu_2O 粉，它们通过电泳进入镀层，造成镀层粗糙，表面挂一层铜粉等，产生不合格的铜镀层。

资料表明，磷铜比纯铜的阳极极化小，对含P质量分数为0.02%～0.05%的磷铜阳极，在阳极电流密度1 A/dm²下，



其阳极电位比无氧铜低 50 ~ 80 mV，所以磷铜的黑色膜不会导致阳极钝化。黑色膜保护了阳极表面，使微小晶粒从阳极脱落的现象大大减少，阳极利用率提高。当阳极电流密度 0.4 ~ 1.2 A/dm^2 时，阳极磷含量与黑膜生成量成线性关系，当含 P 质量分数为 0.03% ~ 0.07% 时，阳极铜的利用率最高，泥渣生成量最少。

② 阳极电流密度。为了保证电极过程正常进行和阳极正常溶解，阳极电流密度极为重要。在生产过程中，阳极电流密度只有通过阳极面积来调整。当阳极电流密度过大时，阳极钝化，此时在阳极上会析出大量氧气。由于氧化作用阳极黑色膜产生破坏，造成黑色膜的松脱，阳极 Cu^+ 增加，镀层粗糙，并增加添加剂消耗。因此在生产过程中，应密切关注阳极面积的变化，并及时给予调整。

一般面积比，$S_A : S_K \geqslant 2:1$，经验表明，保持较大的阳极面积是必须的。只要镀液中铜离子无明显上升趋势，则阳极面积是适当的。随着线路小孔（ϕ0.3 mm）、细线条、HDI（高密度互连技术）的发展，对镀铜工艺提出了更高的要求。因此，不仅从添加剂方面进行改进，也要在电镀设备上进行改进，如：出现了脉冲电流镀铜和水平镀铜设备。水平镀铜的工艺设备实现了机械、电子、电化学技术的完美结合，而且阳极采用不溶性的铂钛或钌钛阳极。

5.4 焦磷酸盐镀铜

焦磷酸盐镀铜不能直接镀在铁基和锌基的基体上。当前，焦磷酸盐镀铜多用于锌合金基体镀酸性硫酸盐镀铜之前，用以保护基体免于强酸的腐蚀，保证镀层组合的质量。也用于塑料金属化电镀工艺，在五金电镀方面应用的不多。

光亮焦磷酸盐镀铜结晶细致，具有良好的分散能力和覆盖能力，阴极电流效率高，但长期使用会发生磷酸盐积累，使沉积速度下将，污水治理困难。

（1）焦磷酸盐镀铜液组成及工艺条件（表 7.1-30）

表 7.1-30　镀液组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
焦磷酸铜（CuP_2O_7）	50 ~ 70	70 ~ 90	60 ~ 65
铜（Cu）			22 ~ 24
焦磷酸钾（$K_2P_2O_7$）	280 ~ 330	330 ~ 400	230 ~ 250
柠檬酸酸［$(NH_4)_3C_6H_5O_7$］	18 ~ 25	15 ~ 20	
二氧化硒（SeO_2）		0.008 ~ 0.02	
二硫基苯并咪唑 M		0.002 ~ 0.004	
光亮剂 SP-66/$mL \cdot L^{-1}$			2.5
添加剂 SP-67/$mL \cdot L^{-1}$			0.25
氨水 $NH_3 \cdot H_2O$/$mL \cdot L^{-1}$			3.5 ~ 3.75
pH 值	8.3 ~ 8.8	8.3 ~ 8.8	
温度/℃	40 ~ 50	40 ~ 50	50 ~ 55
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1.5 ~ 2	1.5 ~ 3	6.6
阳极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.7 ~ 1	0.7 ~ 1.5	1.5 ~ 3.3
空气搅拌或阴极移动	需要	需要	需要
过滤			连续过滤

注：3 号由吉和昌公司提供。

（2）镀液配制

1）将焦磷酸钾用 2/3 水溶解，搅拌下缓缓加入焦磷酸铜使之溶解。加入柠檬酸铵，用氨水或柠檬酸调 pH 值至 8.5 左右。

2）加质量分数 30% H_2O_2 1 ~ 2 mL，搅拌，溶液加热至 50 ~ 60℃，加入活性炭 3 ~ 5 g/L，充分搅拌 1 ~ 2 h，过滤。

3）调整液位和 pH 至规定值，加入光亮剂，试镀。

（3）电极反应

焦磷酸盐镀铜液属于络合物电镀液，主要成分是焦磷酸铜和焦磷酸钾。

阴极反应：

$$Cu(P_2O_7)_2^{6-} + 2e = Cu + 2P_2O_7^{4-} \quad ①$$

$$2H_2O + 2e = H_2\uparrow + 2OH^- \quad ②$$

阳极反应：

$$Cu + 2P_2O_7^{4-} - 2e = Cu(P_2O_7)_2^{6-} \quad ③$$

$$4OH^- - 4e = O_2\uparrow + 2H_2O \quad ④$$

当阳极氧化不完全时，有 Cu^+ 发生：

$$Cu - e = Cu^+ \quad ⑤$$

（4）镀液中各成分的作用

1）焦磷酸铜　它是镀液中的主盐，供给铜离子。铜含量过低，允许电流密度降低，镀层的光泽和整平性差；铜含量过高，将降低阴极极化，镀层粗糙。

2）焦磷酸钾　是主要络合剂，当 pH 值为 8 左右时，络合物的主要形式是 $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$，镀液中维持 $P_2O_7^{4-}/Cu^{2+}$ = 7 ~ 8 比较合适。比值过大，导致电流效率降低，镀层出现针孔，且电解液易混浊。

3）柠檬酸铵　是辅助络合剂，也是阳极去极化剂。它可以改善阳极溶解，同时提高镀液的分散能力，提高镀层的光亮程度。含量过低，阳极溶解不好，镀液分散能力下降，产生"铜粉"一般 10 ~ 30 g/L 为宜。

（5）工艺条件的影响及镀液维护

1）温度　温度需严格控制。温度过低导致阴极电流密度范围缩小，阴极电流效率降低；温度过高，导致焦磷酸盐迅速水解成磷酸盐。

在生产过程中，焦磷酸钾缓慢进行水解，生成磷酸盐：

$$P_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow 2HPO_4^{2-} \longrightarrow 2PO_4^{3-} + 2H^+$$

当磷酸盐浓度大于 100 g/L 时，镀液导电能力降低，光亮范围缩小，阴极电流密度范围缩小，阴极电流效率降低，铜镀层出现条纹或粗糙。因此要严防在低 pH 值和高温下操作。

2）pH 值　pH 值过低，阴极电流效率下降，加速焦磷酸盐分解，镀液导电率下降，阳极溶解不良；过高时，镀层变暗，结晶粗糙，镀液分散能力下降，阳极易钝化，甚至出现 $Cu(OH)_2$ 沉淀，使溶液变混浊。调 pH 值可用氢氧化钾或柠檬酸。

3）镀液搅拌　镀液可用空气搅拌或阴极移动，并配合以连续过滤。阴极移动可采用行程 100 mm，25 次/min。

4）杂质的影响

① 氰化物。氰化物含量在 50 mg/L 时，镀层呈现出粗糙，光亮电流密度范围缩小。去除的方法：在 50 ~ 60℃下，加入质量分数为 30% 的双氧水 1 mL/L，搅拌 1 ~ 2 h，再以活性炭滤芯过滤 1 ~ 2 h，即可。

② 氯离子。氯离子会导致镀层变暗，表面发雾、粗糙，Cl^- 进入镀液难以去除，因此为保护镀液，工件入槽前，应经过纯水洗。

③ 铅离子。铅离子使镀层呈暗红色，表面发雾粗糙。铅离子可通过小电流电解去除。

④ 镍离子和三价铁离子都会导致镀层亮度下降，镀层粗糙。且不易去除。

5.5 其他无氰镀铜

20 世纪 90 年代以来，国外出现了商品化的无氰镀铜工



艺，这类镀液通常以羟酸、胺或磷酸盐为络合剂，可以获得符合预镀要求的铜镀层，此工艺排出的废液，采用 $Ca(OH)_2$ 处理即可它用于汽车保险杠的预镀铜，还可以作为热处理的防渗碳镀层。21 世纪初，我国出现了取代氰化物镀铜的光亮无氰镀铜工艺，并已成功用于工业生产，作为锌合金基体的底镀层，可以做到取代氰化物镀铜。

（1）镀液组成及工艺条件（表 7.1-31）

表 7.1-31 镀液组成及工艺条件 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
碱式碳酸铜 [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot nH_2O$]	55～65	12～20	
铜（Cu^{2+}）			7～9
柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）	250～280		
碳酸氢钠（$NaHCO_3$）	10～15		
二氧化硒（SeO_2）	0.01		
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_6O_6$）	30		
HEDP（100%）		80～150	
H_2O_2（30%）/$mL \cdot L^{-1}$		2～4	
碳酸钾（K_2CO_3）		40～60	
开缸剂 SWJ-8010 M/$mL \cdot L^{-1}$			500
光亮剂 SWJ-8010 A/$mL \cdot L^{-1}$			0.4
光亮剂 SWJ-8010 B/$mL \cdot L^{-1}$			0.3
pH 值	8.8～10.5	9～10	9.5～10
温度/℃	25～50	30～50	40～55
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.5～2.7	0.5～1.3	0.5～2
阳极	电解铜	电解铜	电解铜
过滤			需要
阴极移动或空气搅拌			需要

注：3 号为由深圳市圣维健化工有限公司提供。

（2）镀液特点

1）镀液中铜离子以二价形式存在，所以沉积速度是氰化物镀铜的一半，只能通过加强搅拌和提高电流密度的方法来弥补。

2）镀液中不含氰化物，且镀液的碱性比氰化物镀铜低，因此对被镀零件表面的清洁作用与活化作用都不如氰化物镀液，所以对镀前表面清洁处理要求比氰化物镀液高。

3）CN^- 和 Zn、Fe、Pb、Ni、Cr 等金属离子会造成对镀液的污染，在使用时应严加防止。

4）柠檬酸盐-酒石酸盐直接镀铜的镀液，在湿热气温下，当工作停产存放时，易长霉菌，加热消除后不影响镀层。

由于国家经贸委第 32 号令，限定含氰电镀于 2003 年被淘汰。这将促进无氰镀铜技术的发展与提高，并将在发展中得以完善。

6 电镀镍

镍镀层用途十分广泛，其生产量仅次于锌镀层而居第二位。它对钢铁基体是阴极性防护层，因此其防护能力与镀层孔隙率有关。为提高镍的防护性，可以采用多层镀镍：如双层镍、三层镍等。镍镀层作为装饰性金、钯-镍、银镀层的底层广泛用于五金装饰等行业，滚镀镍在小五金、电子行业也很普遍。电铸快速低应力镍，线路板电镀低应力镍，利用镍的磁性电镀镍及其合金等等。

镍镀层按性能分类见表 7.1-32，镍镀液的分类见表 7.1-33。

表 7.1-32 镍镀层分类

镀层名称	特　点	主要用途
瓦特镍	镀层无光泽灰白色，易抛光，含硫质量分数 0.001%～0.002%	底镀层，普通镀镍
半光亮镍	半光亮银白色，含硫质量分数 <0.005%	多层镍的底镀层，也可做表面层
光亮镍	镀层光亮整平，含硫质量分数 0.03%～0.08%	多层镍的中间层，装饰性金、银、锡镀层的底层，也可以做表面层
高硫镍	镀层厚度 1～2 μm，含硫硫质量分数 0.15%	三层镍的中间层
镍封	它是不溶性微粒与镍共沉积的镀层，厚度 0.5～2 μm，孔隙数 20 000～40 000/cm²	微孔铬的底层
高应力镍	镀层应力大、硬度高	微裂纹铬的底层
低应力镍	镀层应力低、焊接性	线路板镀层或接插件镀金的底层，电铸
珍珠镍	镀层色调柔和，有沙面或珍珠感	装饰镀层或用于金、银装饰镀层的底层
黑镍	镀层呈黑色	不反光的黑色镀层或经拉丝和防护处理后成为仿古镀层

表 7.1-33 镀镍液的类型

镀液类型	特　点
瓦特镍	基础镀镍液，可单独用。加入光亮剂后可得到半光亮、光亮、高硫等镀液
高氯化物镀液	对锌杂质容许量较大，对锌压铸件电镀有特殊优点
氨基磺酸盐镀液	沉积速度快，镀层内应力低，成本较高，适于电铸或线路板镀镍
柠檬酸盐镀液	镀液呈中性或弱碱性
氟硼酸盐镀液	沉积速度快，镀层内应力低，适于电铸，但不利环保

6.1 电镀瓦特镍和高氯化物镍（无添加剂）

（1）镀液组成和工艺条件

无添加剂电镀镍的镍层纯度高，适于做镀后需要高温灼烧的镀层，如某些电子零件的电镀，但镀层结晶比较粗，孔隙率比较高。当前用量最多的半光亮、光亮镀镍液也是以瓦特液作为基础液，加入添加剂而得。高氯化物镀液允许使用的电流密度高，沉积速度快，若不含硫酸镍可成为全氯化物镀液。其电镀工艺见表 7.1-34。

（2）镀镍的电极反应

该电镀镍溶液是无络合剂的简单盐电解液。其电极反应如下。

阴极：

表 7.1-34　瓦特液和高氯化物电镀工艺 $g\cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	瓦特液	高氯化物
硫酸镍（$NiSO_4\cdot 7H_2O$）	300	90
氯化镍（$NiCl_2\cdot 6H_2O$）	60	200
硼酸（H_3BO_3）	40	40
润湿剂	适量	适量
温度/℃	50～65	50～65
pH 值	3.5～4.5	3.5～4.5
电压/V	挂 9～18　滚 9～24	挂 9～18　滚 9～24
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	挂 2～11　滚最高 1.5	挂 2～16　滚最高 1.5
阳极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	挂 1～5　滚最高 1	挂 1～5　滚最高 1
空气搅拌/阴极移动	需要	需要

$$Ni^{2+} + 2e = Ni$$

阴极还存在着析氢反应，$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$，正常工作时，阴极电流效率达 98%，只有当 pH 值过低时，才发生较多析氢现象。

阳极：（镀镍采用可溶性阳极）

$$Ni - 2e = Ni^{2+}$$

当镀液中阳极活化剂很少，阳极电流密度过高时，阳极发生钝化而析出氧。

$$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$$

生成的氧将氧化阳极，使表面生成暗棕色三氧化二镍膜，能阻止阳极溶解。此时槽电压升高，电能损失增加。

$$2Ni + 3[O] = Ni_2O_3$$

当阳极电位较高时，还有氯析出：$2Cl^- - 2e = Cl_2\uparrow$

（3）镀液配制

1）在备用槽中，注入约 1/2 容积的去离子水，加热到 55～60℃，放入计量的硫酸镍、氯化镍和约 1/2 量的硼酸，使溶解。

2）加入活性炭粉 3 g/L，搅拌 2 h，静置、过滤，将清彻溶液转入工作槽中。

3）加水至接近工作体积，逐步加入其余量的硼酸使溶解，调 pH 2.5～3。

4）在 50～60℃下，用瓦楞形阴极，通小电流（0.3～0.5 A/dm²）电解数小时，直至阴极板面上颜色均匀一致为止，一般通电量需达 4 A·h/L。

5）根据所选用的工艺要求，加入添加剂，调整液位，分析镀液成分，调整 pH 值、温度、试镀。

（4）各成分的作用

1）镍盐　镍离子的来源可以是硫酸镍、氯化镍、氨基磺酸镍等，一般含 Ni52～70 g/L。Ni^{2+} 浓度高，可提高允许电流密度和镀层的沉积速度，但浓度过高会导致低电流区无镀层，镀液分散能力降低。Ni^{2+} 浓度太低，导致沉积速度降低，严重时高电流区烧焦。

2）阳极活化剂　卤素离子如 Cl^- 等可作为阳极活化剂，促进阳极溶解，防止阳极钝化。常用的活化剂有氯化钠、氯化镍、溴化镍等，但溴化镍价太贵。氯化钠浓度太高时，会导致镀层硬度上升，高电流区烧焦，且易与某些润湿剂生成不溶物沉积于阳极表面，防碍阳极溶解，目前 Na^+ 还无法除去。因此现在多采用氯化镍作为阳极活化剂，它的用量范围 10～70 g/L。

3）缓冲剂　硼酸是镀镍溶液最好的缓冲剂，一般在镀液中取 30～50 g/L 为宜。硼酸的缓冲作用是通过 H_3BO_3 的电离来维持的。硼酸是弱酸，它在水溶液的中可进行三级电离，维持了溶液 pH 值的稳定。

硼酸不仅具有 pH 缓冲功能，而且它能提高阴极极化，提高镀液导电性，可在较高的电流密度下，镀层不易烧焦。硼酸的存在也有利于改善镀层的力学性能。

4）润湿剂　润湿剂由表面活性剂组成，它具有降低镀液表面张力功能，使电镀过程中产生的氢气泡难以滞留在阴极表面，从而防止产生针孔麻点。

在无空气搅拌的镀液中，可使用十二烷基硫酸钠 0.01～0.1 g/L，在有空气搅拌的镀液中，应使用低泡润湿剂如：二乙基乙基硫酸钠等。

（5）工艺条件的影响

1）pH 值　pH 值对镍的沉积过程及所获得镍层的力学性能影响较大。pH 升高，阴极电流效率高，镀液的分散能力好，但 pH 太高会导致阴极附近出现碱式镍盐的沉积，使镀层产生夹杂物，导致镀层粗糙、毛刺和脆性；pH 太低，阴极电流效率降低，容易产生针孔，严重时大量氢气析出，低电流区无镀层。pH 需严格控制，调 pH 可用稀硫酸和碱式碳酸镍。

2）温度　温度对降低镀层内应力有利。提高温度就提高了溶液中离子的迁移速度改善了镀液电导，从而改善了镀液的分散能力，扩大了电流密度范围，一般以 50～60℃为宜。

3）电流密度　电流密度范围取决于镀液的组成、pH 值、工作温度以及添加剂等因素。在正常工作时，随着电流密度升高，电流效率也提高。通常在主盐浓度高、温度高、搅拌和 pH 值适当时，允许的电流密度也高，沉积速度快。

4）搅拌　搅拌可防止产生浓差极化，使镀液沉积速度稳定，允许使用较高的电流密度。搅拌方式可采用阴极移动（15～20 次/min），空气搅拌，连续过滤，或者三者相配合。

5）过滤　镀镍应采用连续过滤，使镀液保持清澈。当用空气搅拌时必需有连续过滤配合。过滤机可以是滤芯式或滤袋式的，过滤速度一般每小时 2～8 次，过滤精度 5～10 μm。

6）阳极　常规镀镍均采用可溶性镍阳极。理想的阳极要能够均匀溶解，不产生杂质进入镀液，不形成任何残渣。因此对阳极材料的成分及阳极的结构都有严格的要求。目前采用盛有镍球（角）的钛篮作为阳极已相当普遍。使用钛篮盛阳极材料可以保持足够大的阳极面积，而且不变化，阳极保养也比较简单，只要定期将阳极材料补入篮中，便能保持阳极面积的稳定。钛篮底部应高出槽底 50～70 mm，钛篮长度应略低于挂具长度，以避免阴极边缘因电力线过于集中而使镍镀层烧焦。

高质量的镍阳极材料对保证镀层的质量，延长镀液寿命十分重要。现在常用的有镍板、镍球和镍饼。装载密度一般是：镍球 5.4～6 kg/dm³，镍饼 4.6 kg/dm³。

还有一种含硫的镍阳极，它是活性镍阳极，由于精练过程时加入少量硫，它能使阳极溶解均匀，即使在没有氯化物的镀液中，也能使阳极效率达 100%，阳极所含的硫并未进入镀液而是以不溶性硫化镍残渣形式留存在阳极袋中。该硫化镍残渣还可吸附镀液中的铜离子而帮助净化镀液。这种活性镍阳极更适于作高速电镀。

6.2　镀镍添加剂

镀镍添加剂包括：镀镍光亮剂、润湿剂、除杂剂等，而光亮剂又分为初级光亮剂（第Ⅰ类光亮剂）、次级光亮剂（第Ⅱ类光亮剂）和辅助光亮剂。

（1）光亮剂

1）初级光亮剂（第Ⅰ类光亮剂）　初级光亮剂（表 7.1-35）是分子结构中含有不饱和基团的芳香族化合物。不饱和基团—C═C—SO_2—中乙烯基—C═C—和磺酰基—



SO_2—直接相连，磺酰必须在—C═C—键的 α 位，且不宜有烷基（R—）键或其他基团连接在芳香环上。

表 7.1-35 典型的初级光亮剂

化合物类型	化合物名称或商品名称
芳香族磺酰亚胺	邻苯甲酰磺酰亚胺（糖精）；二苯磺酰亚胺（BB1）
芳香族磺酰胺	对甲苯磺酰胺
芳香族磺酸	苯磺酸；1，3，6萘磺酸
芳香族亚磺酸	苯亚磺酸；苯亚磺酸钠（BSS）

初级光亮剂的主要作用使晶粒细化，随着添加量增加，镀层拉应力降低并逐渐转移为压应力。如果单独使用就不能获得光亮镀层，只能获得半光亮略带雾状的镀层。但与次级光亮剂配合可以获得光亮整平脆性低的镀层。初级光亮剂还有降低镀液对金属杂质，特别是铜杂质敏感性的作用。初级光亮剂一般用量 1～10 g/L。初级光亮剂会使镍镀层中含硫约 0.03%。

2）次级光亮剂（第Ⅱ类光亮剂） 次级光亮剂的结构特征是含有双键或三键的不饱和化合物，如：带有 C═C，C≡C，C═O，C═N，N—C═S，N═N 等结构的化合物。次级光亮剂能使镀层产生明显的光泽，但同时带来镀层的张应力和脆性及对杂质的敏感性，其用量需严格限制。与初级光亮剂配合，可产生全光亮的镀层。典型化合物见表 7.1-36。

表 7.1-36 典型次级光亮剂

化合物类型	化合物名称及代号	衍生物名称及代号
C═O 型 （醛类）	甲醛 水合三氯乙醛 邻磺化苯甲醛	
C═C—C—O 型 （1.2 苯并吡喃酮）	香豆素 邻羟基肉桂酸	
C≡N 型 （腈化物）	乙基氰醇 β-氰乙基硫醚	
N═N 型 （偶氮染料）	对氨基偶氮苯	
C═N 型 （喹啉，喹哪啶和吡啶类）	吡啶	PPS 丙烷磺酸吡啶嗡盐 PPS-OH 羟基丙烷磺酸吡啶嗡盐 SSO3 吡啶羟基丙烷磺酸盐
N—C═S 型 （硫脲及其衍生物）	硫脲 烯丙基硫脲	ATPN 羧乙基硫脲甜菜碱 ATP S-羧乙基异硫脲氯化物
C≡C 型 炔类化合物	1，4 丁炔二醇	BOZ 1，4-丁炔二醇 BEO 双羟乙基丁炔醚 BMP 双羟基丙烷丁炔醚
	丙炔醇	PA 丙炔醇 PME 羟乙基丙炔醚 PAP 羟丙基丙炔醚 DEP *N*，*N*-二乙基丙炔胺 PABS *N*，*N*-二乙基丙炔胺甲酸盐
	己炔醇	HD. 2，5-己炔二醇 HD－M 二甲基己炔二醇

可作为次级光亮剂的化合物种类繁多，但当前用量最多的三类衍生物：丁炔醇类、丙炔醇类和吡啶类衍生物。硫脲类衍生物多用于除杂和改善低区镀层状态。

炔醇类如1，4-丁炔二醇与环氧化物（环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷）进行加成反应，生成炔醚类化合物。此类化合物比炔醇极性增强，稳定性高，故光亮整平性比炔醇好，添加剂分解产物少，镀液大处理周期长。炔醚类化合物的磺酸盐属阴离子型化合物，极性更强，对低区微观峰位的吸附更佳，作为低区促进剂使用，可以得到全光亮的镀层，更适用于滚镀镍。此外，炔醇经脂化生成脂类化合物，炔醇经过胺基化生成炔胺类化合物，都可作为光亮剂使用。吡啶类的衍生物具有特征结构：

$$N^+—R—SO_3^-$$

式中，$N^+—R—SO_3^-$ 的 N^+ 连接苯环，环上不宜有其他基团与碳原子连接，R 为饱和或不饱和的脂肪族短碳链。若 R 为不饱和的脂肪族时，通常效果更佳，消耗量也少；若 R 为饱和的脂肪族时，因为其—SO^{2-} 不参与氢解，可作为半光亮镍的整平剂。

（2）辅助光亮剂

辅助光亮剂的结构中有 C═C、C≡C 键与初级光亮剂有共性，但它多数是不饱和脂肪族化合物。它对镀层光亮仅起辅助作用，对改善镀层的覆盖能力，降低镀液对金属杂质的敏感性有利。典型化合物见表 7.1-37。

表 7.1-37 辅助光亮剂

化合物类型	名称	商品代号
C═C	烯丙基磺酸钠 乙烯基磺酸钠	ALS VS
C≡C	丙炔磺酸钠 丁炔磺酸钠	PS

（3）润湿剂

电镀过程中，阴极电流效率不是 100%，析氢是不可避免的。氢气泡在电极表面的滞留，造成镀层的针孔或麻点。

润湿剂可以明显的降低镀液的表面能力，增加镀液对镀件表面的润湿作用，使氢气泡在电极上的接触角减小，从而容易离开电极表面，防止出现针孔或麻点。

润湿剂主要是阴离子表面活性剂，可以是直键或含支键的化合物。常用的十二烷基硫酸钠虽然去针孔能力强，但因泡沫太多，只能用于无空气搅拌的情况下；在空气搅拌的镀液中使用2－乙基已基硫酸钠或其他低泡润湿剂。

（4）镀镍商品添加剂的选择

镀镍的商品添加剂是经过专业技术开发者将各类中间体根据它们各自的性能特点组合而成。优秀的添加剂是经过生产考验的商品，不同的商品可以满足不同的需求。电镀厂家在选择商品用于生产时应从实际出发，根据加工产品的需要进行选择。如：做首饰、钟表、眼镜等装饰性镀层，需要高光亮、高整平、出光速度快的光亮镍添加剂，有些做表面层的镍层还会有色调白洁或乌黑的要求。做五金件或电子零件滚镀需要低区走位特别好且镀层柔软的添加剂。做多层镍需要镀层光亮整平且应力低的添加剂，还需考虑两层间电位差的要求，如果作为铬镀层的底层还需要考虑套铬的难易程度等等。

6.3 电镀光亮镍

光亮镍镀层是当今镀镍用量最大的电镀层之一。光亮镍镀液是以瓦特镍镀液为基础，加入添加剂而获得的光亮平整的镍镀层。

（1）镀液组成及工艺条件：

典型工艺见表7.1-38。

表7.1-38 典型的光亮镀镍工艺 $g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2
硫酸镍（$NiSO_4\cdot 7H_2O$）	250～300	250～320
氯化镍（$NiCl_2\cdot 6H_2O$）	40～60	50～60
硼酸（H_3BO_3）	40～50	40～50
糖精（$C_6H_5COSO_2NH$）	0.5～1	
丁炔二醇（$C_4H_6O_2$）	0.3～0.5	
十二烷基硫酸钠（$C_{12}H_{25}SO_4Na$）	0.05～0.2	
添加剂/$mL\cdot L^{-1}$		适量
pH值	3.8～4.4	3.8～4.5
温度/℃	50～55	50～65
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	2～5	1～10
搅拌	阴极移动	空气搅拌或阴极移动
过滤	需要	连续

注：2号中的添加剂由专业公司提供如：天津中盛公司LY—018、LY—999光镍；安美特公司3号、NP、88号光镍；乐思公司Turbo2000光镍；日本任原公司等。

（2）光亮镀镍溶液的维护

1）硫酸镍、氯化镍、硼酸定期分析，根据分析结果调整到最佳范围。

2）pH值维持在正常范围。调整pH用H_2SO_4 10%（体积分数）或碱式碳酸镍。固体碱式碳酸镍不可直接加入镀液，可将其放入阳极袋，挂入镀液中，使可溶性部分慢慢浸出。

3）添加剂的补充原则上按说明书给出方法和数据进行，不可生搬硬套。

4）润湿剂的补充是根据污染造成的针孔、麻点补充1～2 mL/L。但针孔麻点的出现必须分析原因，前处理不好，润湿剂不足，搅拌不够，铁杂质污染，有机污染都会造成出现针孔或麻点。不是用润湿剂都能解决的。

5）镀液长期使用，阳极泥渣，自来水的携带，工件表面极微量的化学溶解，添加剂的分解产物等，都会造成镀液中杂质的累积。在日常生产过程中，当某种杂质的浓度达到极限浓度之前，可以通过各种除杂剂的加入减少污染。如：重金属铜、铅、铁等的污染多表现在低区，可以使用走位剂和除杂水减少其对镀件的影响，铁杂质可用除铁剂消除影响。

6）镀镍溶液的维护要善于利用霍尔槽试验。在符合生产条件下的温度、pH值和搅拌的情况下，用2 A和5 min的霍尔槽试片，辅以镀液主盐成分分析，可以判断镀液的综合情况，特别是添加剂和杂质情况。用0.5 A和5 min试片，可以观察到低电流区镀层情况便于调整。

（3）杂质的影响

镀液中的杂质主要来自阳极泥渣，不纯的水质及操作不慎而带人的。主要杂质的影响及处理方法如下。

1）铁　铁杂质的存在，会使镀层产生孔隙、脆性和针孔。含量0.03～0.05 g/L就会产生影响。镀液中的铁杂质多以Fe^{2+}形式存在，除掉铁杂质，必须在酸性条件下（pH＝3）用0.05～0.1 A/dm^2电解处理。也可用化学法除铁：用双氧水或高锰酸钾使二价铁氧化成三价铁，提高pH（＞5.5）使生成氢氧化铁沉淀，过滤除去。现在多用双氧水，因为它对镀液无副作用。

$$H_2O_2 + 2Fe^{2+} + 2H^+ = 2Fe^{3+} + 2H_2O$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$$

2）铜　铜杂质的存在，导致低电流区域镍镀层发暗、发黑，镀层容易变色，影响到镀层伸长率和抗蚀性。当累积到一定数量时，镀液中挂入铁件时，会在铁上出现置换铜，严重时阳极表面也会出现置换铜。铜含量应小于0.01 g/L。除去铜杂质可将溶液pH调到3，以0.1～0.5 A/dm^2小电流长时间电解，或在大处理时使用QT去铜剂，使生成沉淀除去。

3）锌　锌杂质的存在，会使镍镀层产生脆性、麻点、条纹，覆盖能力降低，严重时镀层呈黑色。锌含量应小于0.02 g/L。除去锌杂质多采用0.2～0.4 A/dm^2下小电流长时间电解。也可以调pH至6.2左右，用碳酸钙5～10 g/L，加热到70℃，搅拌1～2 h，静置、过滤。此时的锌是以$Zn(OH)_2$形式沉淀，同时也要损失一定的镍。

4）铬　铬杂质主要由于挂具的不洁带入，铬杂质即使微量也会导致镀层发暗，覆盖能力降低，脆性增加，结合力不良，严重时大量析氢，使镍不能沉积。铬含量0.01 g/L导致阴极电流效率下降5%～10%，0.1 g/L使镍停止沉积。

处理铬的最佳方法是用连二硫酸盐（保险粉）将六价铬还原成三价铬，调pH值到5.5～6.2，使三价铬生成氢氧化铬沉淀，过滤除去。过量的保险粉可用双氧水去除。

$$Na_2S_2O_4 + 2CrO_4^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 2Na^+ + 2SO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3 \downarrow$$

5）钠和钾　多数镀液中钠和钾对镀层光亮度无影响，但会导致镀层较粗糙，防护性能差。使镀层硬度提高，而且钠、钾、铵离子会使镀层产生灰白色污斑。高效镀镍液中$Na^+ < 5$ g/L或$K^+ < 8.5$ g/L。

6）磷酸根　磷酸根导致镀层出现斑点、污块，有时生成粉末沉积，应控制在1 g/L以下。除去方法：是在充分搅拌下用碳酸镍调至pH 5～6，使生成磷酸镍沉淀，过滤除去。

7）硝酸根　硝酸根导致镀液分散能力和电流效率下降、镀层变脆和产生针孔。处理方法是调镀液pH值至1～2，在



高电流密度下电解，使其还原为氨除去。

8）有机杂质 有机杂质导致镀层发朦，针孔麻点，有些有机杂质如动物胶，会使镀层产生针孔和起皮，但用活性炭不能除掉。一般有机杂质可用3~5 g/L优质活性炭粉吸附、过滤除去。但动物胶一类的有机物需先经单宁酸处理：加入镀液中0.03~0.05 g/L单宁酸，经过5~10 min，镀液内就会出现浅兰到深色的絮状沉淀物，经过一昼夜，一般就会沉淀下来，再用活性炭吸附、过滤。

光亮镀镍液中杂质的允许含量及其影响见表7.1-39。

表7.1-39 光亮镀镍液中杂质的允许含量和影响

杂质	允许含量 /mg·L⁻¹	延展性	硬度	耐蚀性	覆盖能力	其他性质	除去方法	杂质残留量 /mg·L⁻¹
Fe	30~80	差	增大	差	稍降低	粗糙、针孔、烧焦	0.05~0.1 A/dm² 电解	<2
Cu	10~50	差	增大	差	差	粗糙、针孔	0.2~0.5 A/dm² 电解	5
Cr3+	20~50	差	降低	稍差		粗糙、烧焦	高pH沉淀	<5
Cr6+	5~20	非常差	降低	无变化		粗糙、针孔、分散能力差	还原至三价铬，高pH沉淀	<5
Zn	20~40	稍差	增大	稍差	差	光泽异常、黑色条纹	0.2~0.4 A/dm² 电解	<1
Pb	2~10		降低	无变化	差	覆盖能力差、脆、粗糙	0.1 A/dm² 电解	<2.5
Al	60~100	无变化				粗糙、针孔、覆盖能力差	pH 5 沉淀	<2
NO_3^-	20~50	差		差	差	覆盖能力严重降低	低pH大电流电解	
有机物		差	增大	差		针孔、脆、发雾	活性炭吸附	
油脂		差		差		针孔、发花、发雾、粗糙	活性炭吸附	
As						脆性	小电流电解	

（4）镀液大处理

镀镍液经过一段时间使用后（半年至一年）由于金属杂质的累积，添加剂的分解产物以及操作不当带入的金属或有机物的污染，需要进行大处理，以使镀液得以新生。

双氧水活性炭处理：

1）将镀液移入备用槽中，分析主盐成分，必要时可直接补入。用稀硫酸调pH 3~3.5。

2）加入双氧水2~4 mL/L（事先稀释5倍），搅拌1~2 h。使Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}，使有机杂质分解成低分子化合物易于活性炭吸附；

3）加热镀液65~70℃，保持2 h，使多余H_2O_2分解。

4）用碱式碳酸镍（必要时也可用NaOH溶液）调pH至5.5~6，此时有少量沉淀析出。

5）加入优质粉状活性炭3~5 g/L，搅拌2 h，使充分吸附。静置、过滤。将清澈无碳粉的镀液转入工作槽。

6）工作槽中挂入清理过的阳极；调pH至3左右，0.1~0.5 A/dm² 电解4~8 h，直至瓦楞形阴极上高低区镀层颜色一致为止。

7）用霍尔槽试片检验大处理效果，分析镀液主盐成分。补加开缸量1/3~1/2的添加剂，按开缸量补加润湿剂。调pH值、温度、试镀。

6.4 电镀半光亮镍、高硫镍、镍封、高应力镍和多层镍

工程上镀多层镍主要是为提高对基体的防护能力，而多层镍是由半光亮镍、光亮镍、高硫镍和镍封、高应力镍等根据需要组合成的。

（1）电镀半光亮镍

1）半光亮镍镀层含硫质量分数<0.005%，伸长率一般大于8%，它是工程镀镍中多层镍的底层，也可以单独使用。电镀半光亮镍工艺见表7.1-40。

2）镀液配制及使用参见本节（各有关部分）。

3）半光亮镍添加剂的选择。作为多层镍底层的半光亮镍，必须使镀层的含硫质量分数在0.005%以下，因此在选择添加剂时需注意以下两点。

表7.1-40 电镀半光亮镍工艺 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	260~300	240~280	250~320
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）	30~40	45~60	30~45
硼酸（H_3BO_3）	35~40	30~40	35~40
1.4丁炔二醇（$C_4H_6O_2$）	0.2~0.3	0.2~0.3	
香豆素（$C_9H_6O_2$）	0.15~0.3		
聚乙二醇 $n=20$	0.01		
十二烷基硫酸钠（$C_{12}H_{25}SO_4Na$）	0.01~0.03	0.01~0.02	
乙酸（CH_3COOH）		1~3	
添加剂/（mL/L）			适量
pH值	3.8~4.2	4.0~4.5	3.8~4.5
温度/℃	55~60	45~50	50~60
阴极电流密度/（A/dm²）	3~4	3~4	1~6
搅拌	阴极移动	阴极移动	阴极移动或空气搅拌
过滤	需要		需要

注：2号为通用配方，商品添加剂如安美特的MARK LEV，乐思公司BTL，天津中盛公司LY-933，广州二轻研究所BH966，上海永生助剂厂SN-92半光镍；日本任原公司SB等。

① 半光亮镍镀层与光亮镍两层间电位差100~125 mV；镀层具有良好的整平能力。

② 镀层内应力低，延性好；由于半光亮镍不能使用初级光亮剂，现在常用的去应力剂是甲酸、乙酸、丙酸；镀液稳定，便于操作。

4）镀液维护

① 按时分析主盐浓度，并维持在工艺范围；调整好pH值，温度，电流密度等工艺条件。

② 添加剂的补充要根据商品说明书并参照霍尔槽试片。

③ 镀液有污染时，如重金属杂质和添加剂分解产物要

及时清除。

④ 严防光亮镍或高硫镍镀液带入。

(2) 电镀高硫镍

高硫镍是三层镍的中间层，即在半光亮镍与光亮镍之间夹层电位比光亮镍还负 20 ~ 60 mV 的中间层，镀层含硫质量分数 0.1% ~ 0.2%，厚度 0.25 ~ 1 μm。镀层中的硫含量主要靠添加剂来控制。只有萘胺磺酸及氰基或酰胺基烷基磺酸才能获得含硫质量分数 > 0.1% 的镍镀层。表 7.1-41 中示出了不同添加剂的镀层硫含量。

表 7.1-41 不同添加剂的镀层硫含量

添加剂 (4×10^{-3} mol/L)	镀层含硫质量分数/%	镀层含碳质量分数/%
无	0.002	0.001
苯磺酸	0.019	0.001
萘磺酸	0.034	—
糖精 (5×10^{-4} mol/L)	0.03	—
萘胺一磺酸	0.10 ~ 0.18	0.39 ~ 0.68
萘胺二磺酸	0.11	0.04 ~ 0.038
二氰基丁基巯基丙磺酸 0.05 g/L	0.14 ~ 0.16	—

注：表中基础液为瓦特镍。

高硫镍工艺的选择不能孤立进行，要以半光镍/高硫镍/光亮镍之间的电位差为主要依据，并选择硫含量稳定，便于维护和管理的镀液。高硫镍工艺见表 7.1-42。

表 7.1-42 电镀高硫镍工艺 $g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
硫酸镍 ($NiSO_4\cdot7H_2O$)	320 ~ 350	300	300
氯化镍 ($NiCl_2\cdot6H_2O$)	30 ~ 50	40	60 ~ 90
硼酸 (H_3BO_3)	35 ~ 45	40	38
1.4 丁炔二醇	0.3 ~ 0.5		
糖精	0.8 ~ 1	1	
苯亚磺酸钠	0.5 ~ 1		
十二烷基硫酸钠 ($C_{12}H_{25}SO_4Na$)	0.05 ~ 0.15		
添加剂/mL·L^{-1}		适量	适量
pH 值	2 ~ 2.5	4 ~ 4.6	2 ~ 3
温度/℃	45 ~ 50	40 ~ 45	46 ~ 52
阴极电流密度/A·dm^{-2}	3 ~ 4	1.5 ~ 2	2.1 ~ 4.3
时间/min			2 ~ 3

注：2 号广州电器科学研究所；3 号添加剂如：安美特公司 HAS—60 高硫镍、乐思公司 TRI—Ni 等。

(3) 电镀镍封

1) 镍封工艺　镍封也称镍封闭，它是复合镀镍工艺，是在光亮镍镀液中加入直径 0.02 μm 左右的不溶性固体微粒(如二氧化硅，三氧化二铝等)，在促进剂的作用下，使与镍共沉积而形成。镍封镀于光亮镍上，镀层的厚度 1 ~ 2 μm。在镍封镀层上镀以 0.2 ~ 0.5 μm 铬镀层，就得到了微孔铬镀层。典型的镍封工艺见表 7.1-43。

2) 镍封操作注意事项

① 所选择的微粒必须有良好的分散性、悬浮性和抗凝聚性。

表 7.1-43 镍封工艺 $g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
硫酸镍 ($NiSO_4\cdot7H_2O$)	300 ~ 350	300 ~ 350	200 ~ 250
氯化镍 ($NiCl_2\cdot6H_2O$)	25 ~ 35		50 ~ 100
氯化钠 (NaCl)		10 ~ 15	
硼酸 (H_3BO_3)	40 ~ 45	35	40 ~ 45
糖精 ($C_6H_5COSO_2NH$)	2.5 ~ 3	0.8 ~ 1	
1.4 丁炔二醇 ($C_4H_6O_2$)	0.4 ~ 0.5		
乙二胺四乙酸钠 (2NaEDTA)		0.3 ~ 0.4	
聚乙二醇	0.15 ~ 0.2		
二氧化硅 SiO_2	50 ~ 100	10 ~ 25	
镍封粉			15 ~ 20
添加剂		适量	适量
pH 值	4.2 ~ 4.6	3.8 ~ 4.4	4 ~ 4.5
温度/℃	55 ~ 60	50 ~ 55	50 ~ 60
阴极电流密度/A·dm^{-2}	3 ~ 4	2 ~ 5	0.5 ~ 2
搅拌	空气搅拌	激烈搅拌	空气搅拌
时间/min	3 ~ 5	1 ~ 5	0.5 ~ 2

注：2 号上海长征电镀厂，3 号达成洋行。

② 镀液搅拌必须均匀合理；促进剂选择要适当，以利于微粒分散，并与镍共沉积。

③ 在镍封镀层上镀铬时，非导体颗粒上无铬沉积，从而得到微孔铬。铬镀层上微孔的密度在 20 000 ~ 80 000 孔/cm^2 镀层耐蚀性好。超过上限，镀层光亮度受到影响出现倒光现象；低于下限则抗蚀能力不够，一般 20 000 ~ 50 000 孔/cm^2。

④ 镍封工艺在实施过程中，因为镀液中有悬浮的微粒，故对镀液的净化、除杂带来困难。一般是将微粒和镀液分离，再分别进行净化，或在微粒用到一定时间后弃之更换新颗粒，只净化镀液。

(4) 电镀高应力镍

高应力镍镀于光亮镍镀层上，镀层厚度 1 ~ 2 μm，由于镀层内应力大而容易龟裂成裂纹，使随后电镀的铬镀层也同样产生微裂纹，成为微裂纹铬。在腐蚀介质作用下，微裂纹部位形成无数个微电池，使腐蚀电流分散在微裂纹处，于是镀层的耐腐蚀能力提高。

1) 高应力镍电镀工艺　镀液通常是氯化物镀液，其工艺见表 7.1-44。

2) 镀液维护

① 氯化镍是主盐。其浓度会影响镀液沉积速度和导电性能，含量过低，沉积速度太慢和允许电流密度范围窄。在电镀过程中，由于携带损失，氯离子浓度会不断降低，此时可通过用盐酸调节 pH 值进行补偿。

② pH 值。调节 pH 用乙酸或盐酸，也可二者交替使用。

③ 温度。温度影响镀层裂纹密度，温度太高，裂纹密度低；温度太低，高电流区易烧焦，一般控制在 30℃左右。

④ 电流密度。电流密度高，镀层裂纹密度高，但电流密度过高会导致高电流区边角镀层因脆性而剥落。一般可控制在 5 ~ 8 A/dm^2。

⑤ 镀液需要均匀的空气搅拌，还可采用活性炭连续过滤以保护镀液克服有机物污染。

⑥ 为加速裂纹形成，镀后在热水中浸 2 ~ 3 min。



表 7.1-44 高应力镍电镀工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
氯化镍 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	220	225～300	250～300
乙酸铵 CH_3COONH_4	60	46	
3－吡啶甲醇/$mL \cdot L^{-1}$	0.4		
润湿剂	1		
添加剂		适量	适量
pH值	3.5	3.6～4.5	4.1～4.4
温度/℃	30～45	25～35	30～35
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	5～15	4～10	5～8
时间/min	0.5～5	1～3	1～3
空气搅拌		需要	需要

注：2号上海长征电镀厂；3号上海轻工业研究所。

⑦ Cr^{6+}，Fe^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+} 都会给镀液带来污染，需谨慎操作，防止带入。SO_4^{2-} 的存在会降低镀层的应力，可以用碳酸钡除去。镀液净化可参照光亮镍镀液。

⑧ 高硫镍在进入铬缸前必须清洗干净，防止 Cl^- 污染铬缸。

(5) 电镀多层镍

多层镍是指在同一基体上，镀取二层或三层镍的组合镀层，恰当的组合能提高镀层对基体的防护能力，并能在同样防护能力下减少镍镀层的厚度。当前多层镍工艺主要应用于汽车、摩托车行业，为减少镍镀层的厚度，节约成本，提高效率。

这些组合有：半光亮镍/光亮镍/铬；半光亮镍/高硫镍/光亮镍/铬；半光亮镍/光亮镍/镍封/微孔铬；半光亮镍/光亮镍/高应力镍/微裂纹铬；半光亮镍/高硫镍/光亮镍/镍封/微孔铬。多层镍耐蚀机理简图见图 7.1-7。

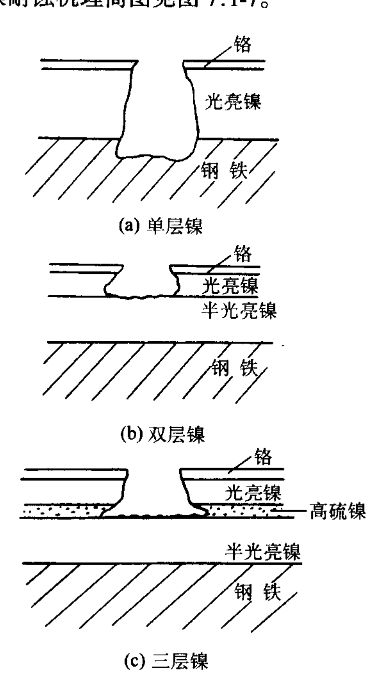


图 7.1-7 多层镍耐蚀机理示意图

1) 双层镍　双层镍是由半光亮镍和光亮镍两层组成，半光亮镍厚度占总厚度 60%～80%。对铁基体而言，半光亮镍层厚度取高限；对锌基体而言，半光亮镍层厚度取低限。由于两层镍的硫含量不同，含硫的光亮镍电位较负。光亮镍的牺牲性保护作用，使双层镍镀层对基体的保护能力高于同样厚度的单层镍。

双层镍的抗蚀能力取决于两镀层间的电位差。实践证明，两层镍的电位差在 100～125 mV 之间，具有较好的抗蚀能力。

双层镍之间的电位差主要取决于半光亮镍的电位。因为光亮镍的硫含量相当稳定，不会因为添加剂种类和添加量的变化而发生很大波动。当然可以设想采用提供高硫量的添加剂提高镀层的硫含量，使硫质量分数 >0.08%，从而提高双层镍间的电位差。这样做的后果是：非常活泼的光亮镍会受到加速腐蚀，并可能在镀层表面造成严重的蚀点，影响镀层外观。同时光亮镍镀层含硫质量分数高于 0.08%时，为保持光亮度，镀层会变得很脆，导致无实际应用价值。因此，光亮镍含硫质量分数 >0.08%是不适宜的。

半光亮镍镀层的关键是添加剂基本不含硫，保证镀层中含硫质量分数 <0.005%。目前市售添加剂多为炔醇类、醛类、芳香族羟基羧酸等。

做好双层镍需要严格维护半光亮镍和光亮镍镀液，并经常检测两层的电位差。其中最重要的是防止含硫添加剂污染半光亮镍镀液。在操作过程中，零件从半光亮镍镀层可直接进入光亮镍镀槽，不必经过水洗。

2) 三层镍

① 半光亮镍/高硫镍/光亮镍。高硫镍夹在半光与光亮镍之间，厚度 0.5～1 μm，由于高硫镍硫含量高于光亮镍，当腐蚀纵向深入到半光亮镍、高硫镍和光亮镍时，由于高硫镍的电位最负，所以做为腐蚀原电池的阳极，使腐蚀向横向发展，延缓了腐蚀的进度。与同样厚度的双层镍相比，三层镍的抗蚀性更好。三层镍的厚度分别为：半光亮镍厚度大于总厚度的 50%，光亮镍厚度大于总厚度的 20%，高硫镍小于总厚度的 10%。

三层镍实施的关键在于保证三层之间电位差的稳定和镀层的结合力，因此对电镀添加剂选择要慎重，对电镀工艺条件的控制要严格。

② 半光亮镍/光亮镍/镍封/微孔铬。在镍封镀层上镀铬时，形成微孔铬，微孔铬镀层厚度 0.2～0.5 μm，铬镀层过厚，会将镍镀层表面的微粒遮盖达不到微孔铬的目的。当镀层受到腐蚀时，铬层为阴极，微孔处暴露的镍层为阳极，由于微孔数目很多，使腐蚀电流分散从而降低了腐蚀速度，并使腐蚀向横向发展，大大提高了镀层对基体的保护能力。因此镍封的保护能力与表面微孔数有关，微孔数达 20 000 个/cm^2，抗蚀能力开始提高，一般以 50 000～80 000 个/cm^2 效果较好。

与此同时，镍封电位比光亮镍正 20 mV，当腐蚀发生时，由于它的镀层薄，迅速将腐蚀转移到光亮镍镀层，此时，较好地保护了镀层的表面光泽。

③ 半光亮镍/光亮镍/高应力镍/微裂纹铬。在 1～2 μm 高应力镍上镀铬，由于镍层内应力高，使铬层产生了龟裂状微裂纹。微裂纹铬对基本的保护作用与微孔铬相似，两者统称为微间断铬。

与镍封相比，高应力镍镀液是均一相，便于操作，只要高应力镍层有足够的厚度就可以使铬层产生裂纹，而且裂纹条数与铬层厚度无关。但由于是高氯化物镀液，零件镀铬前必须彻底清洗，防止氯离子带入铬槽。同时高氯离子对设备带来腐蚀，也需引起注意。对于形状复杂的零件，镀层厚度不够均匀，低电流区微裂纹数密度不够，这也是它的缺点。

④ 半光亮镍/高硫镍/光亮镍/镍封/微孔铬。由于电位差的作用，四层镍的组合配合以微孔铬，其抗蚀能力大大高于同等厚度的双层镍镀铬。由于镍层数增多，保证层与层之间的结合力，保持层与层之间稳定的电位差就显得十分重要，



因此，实施多层镍电镀必须加强工艺管理。

6.5　电镀黑色镍和枪色镍

黑色镍和枪色镍（黑珍珠）镀层主要用于光学镀层（如照相器材、光学仪器、太阳能热水器等）和装饰仿古镀层（如：灯饰、仿古饰品等）。一般是镀在光亮镍、铜、青铜、锌镀层上，厚度不大于 2 μm。

这类镀层硬而脆，抗蚀性较差，镀层表面需要用清漆保护。镀液可以挂镀和滚镀。

镀层黑色和枪色外观的产生是由于镀液中发黑材料的不同。黑镍镀层中含有较多的非金属相，如含锌的黑镍镀层，一般含镍质量分数 40% ~ 60%，锌质量分数 20% ~ 30%，硫质量分数 10% ~ 15%，有机物质量分数 10% 左右，是镍、锌、硫化镍、硫化锌和有机物的混合体。

这类工艺的实施和外观的选择要根据产品的要求，因为黑色色调不同，带来的应用效果不同，因此确定工艺时一定要注意。目前市场上有不同黑度的黑镍盐供应，也有配好一枪色镍浓缩液供应。

(1) 电镀工艺

黑色镍和枪色镍电镀工艺举例见表 7.1-45。

表 7.1-45　黑镍和枪色镍电镀工艺　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	70 ~ 100	120 ~ 150	80	
硫酸镍铵（$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$）	40 ~ 60			
硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）	40 ~ 50		20	
硼酸（H_3BO_3）	25 ~ 35	20 ~ 35	20	
硫氰酸胺（NH_4CNS）	25 ~ 35			
硫氰酸钾（KCNS）	4.5 ~ 5.5		30	
钼酸铵（$(NH_4)_2MOO_4$）	30 ~ 36	30 ~ 40		
氯化铵（NH_4Cl）	0.1 ~ 0.4		20	
LY-982				250
pH 值		4.5 ~ 5.5	5.6 ~ 5.8	6 ~ 7
温度/℃		25 ~ 60	25 ~ 35	25 ~ 35
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$		0.1 ~ 2	0.2 ~ 0.6	0.5 ~ 2

注：3 号浅黑色　上村旭光公司；4 号枪色　天津中盛公司。

(2) 操作注意事项

1) 黑色镍层，镀液的工作温度、pH 值、电流密度都影响镀层的黑度。若镀层不黑或有彩或发黄，首先要检查导电，再检查电流是否太高或太低，温度是否过高，再检查镀液成分中是否硫氰酸盐，硫酸锌，钼酸铵等浓度不够。

2) 零件要带电入槽，挂具要导电良好。零件出槽后，经水洗，浸入钝化溶液中钝化，以保护外观色调的稳定。之后可浸（喷）透明漆保护。

3) 镀层在浸水溶性漆时，易出现彩色，这是因为漆膜厚度不够所致。可以在干膜后再浸一次，这样反复进行直至彩色消失。

4) 镀层也可经尼龙轮刷纹后，浸（喷）透明漆保护。相比之下，溶剂型的漆在硬度、透明度方面优于水溶性漆。

6.6　电镀珍珠镍（缎面镍）

珍珠镍（又称缎面镍）由于其结晶细致，孔隙少，内应力低，耐蚀性好，并且色调柔和，不会因手触摸留下痕迹，因此广泛用于镀铬、银、金的底层，也可以直接用于表面层。尤其在表业、首饰、饰品方面应用甚多。

锻面镍的电镀工艺有多种：一种是以复合电镀法制备，即光亮镍镀液中加入不溶性的固体微粒，如高岭土、硫酸钡、三氧化二铝、滑石粉、玻璃粉等，类似镍封工艺。厚度通常 5 ~ 12 μm，由于工艺复杂，长期以来应用不普遍；另一种是在乳浊液中电沉积，称乳化沉积法。是向镀液中添加某些非离子型表面活性剂，这些有机物在 25℃左右易溶于镀液中，当温度达 40 ~ 75℃时，部分添加剂析出，形成一种薄薄的油珠液体，漂浮于镀液表面。在强烈搅拌下，被分散成直径 5 ~ 30 μm 的小液滴，均匀悬浮于镀液中成为乳浊液。由于这类有机添加剂液滴在镍镀层表面反复地吸附与脱附的结果，在镍镀层厚度达 6 μm 时，得到缎状光泽的镀层，在镀层厚度超过 60 μm 时，也不会影响其缎面光泽。但这种镀液维护十分复杂，能量消耗和设备损耗也大，虽然比复合镀液好维护些，但也难以大量使用；第三种方法是通过向镀液中加入某些有机物，如阴离子和两性物质，它们在电解条件下与镀液形成直径与胶体微粒相近的沉淀物，在阴极上与镍共沉积，获得具有珠光光泽的缎面镍镀层。选择添加剂的品种和浓度，即可控制沉淀物的直径，从而在任何电流密度范围都能非常均匀地沉积镀层，镀层色调也可以在很大范围内调整。由于这类添加剂形成的沉淀既细又轻，近似胶体微粒，故在镀液中稳定性极好，远远超过上述乳浊液的稳定性。因此这类镀液使用和工艺操作的稳定性都大为改善，也有利于珍珠镍工艺的大量应用。

(1) 电镀珍珠镍工艺（表 7.1-46）

表 7.1-46　电镀珍珠镍工艺　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	420 ~ 500	440 ~ 500	500	320 ~ 350
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）	30 ~ 40	30 ~ 35	30	30 ~ 40
硼酸（H_3BO_3）	30 ~ 40	30 ~ 40	40	40 ~ 45
添加剂/$mL \cdot L^{-1}$	F_5 0.4	K_3 2 ~ 6	F103 1 ~ 2	ST-1 6 ~ 7
	F_3 6	K_4 10 ~ 15	100A 20	ST-2 0.5 ~ 0.7
	F_8 0.5 ~ 2	K_5 0.3	100B 1 ~ 3	
	F_4 20	K_6 补充用		
		K_8 0.6		
pH 值	4 ~ 4.5	4 ~ 4.7	4.1 ~ 4.6	4.2 ~ 4.6
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	4 ~ 10	1 ~ 10	4 ~ 8	3 ~ 4



续表 7.1-46

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
温度/℃	50~55	48~52	50~60℃	50~60
时间/min	0.5~5	7~15		3~4
搅拌	阴极移动或空气搅拌	阴极移动		阴极移动
过滤	电镀停时过滤，不镀时过滤	作业完后炭处理和过滤		

注：1号洋帆贸易公司；2号分为A、B、E型，上村旭光公司；3号滚镀工艺，永星化工公司。

(2) 镀液维护：(以1号为例)

1) 1号中，F_3 是使镀层平滑均匀，F_4 为起砂载体，兼有走位作用，F_5 是主要产生珍珠砂效果，F_8 是辅助剂，防止产生亮点。

2) 开缸过程参照光亮镍，在小电流电解后，依次加入添加剂 F_4，F_3 或 F_8，F_5。

3) 工作完毕，需使镀液保持清洁并排除污染办法是开启过滤机，以碳芯过滤及小电流电解，再次工作之前，补加必要的添加剂，搅拌0.5 h以上可使用。

4) 珍珠镍容易出现的疵病"亮点"，可以通过清除污染，镀液使用前充分搅拌解决。

5) 电镀时需阴极移动形成4~7 m/min，不用空气搅拌。镀液中杂质也可用小电流电解和活性炭处理。主盐成分应维持稳定，硫酸镍低于400 g/L会降低锻面效果。

6.7 电镀低应力镍

近年来，大量的线路板镀镍层和接插件镀镍层作为电子零件镀金、镀银层的底层，广泛应用。镍镀层的厚度一般3~5 μm，主要特点是内应力低，从而可满足电子零件焊接性（热压焊和波峰焊）的要求。并作为贵金属镀层与铜基体之间的阻挡层，起着防止扩散的作用。对这种镀层的基本要求是：①镀层致密，孔隙率低；②镀层内应力低；③镀层对水有浸润性。此外，低应力镍镀层还可用于电铸。

无添加剂的瓦特镍镀液，其镀层具有比较高的张应力，约250 MPa而且镀层孔隙率高。氨基磺酸镍镀液所得镀层内应力低，而且镀层均匀细致孔隙率低，应用最广。而低氯化物的硫酸盐镀液中所得镍镀层张应力约50 MPa，孔隙率比较低，也适用于低应力镍电镀。作为低应力镍镀层除氨基磺酸镍镀液外，低氯化物的硫酸盐镀液也得到大量应用。

(1) 低应力镍电镀工艺（表7.1-47）

表 7.1-47 低应力镍电镀工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）		280~310	
氨基磺酸镍（$Ni(H_2NSO_3)_2 \cdot 4H_2O$）	450		350~450
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）	5	20~30	5~10
硼酸（H_3BO_3）	30	40~50	30~40
十二烷基硫酸钠（$CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$）	0.2		
添加剂 SWJ—9101R/$mL \cdot L^{-1}$		8~10	8~10
润湿剂 SWJ—9203/$mL \cdot L^{-1}$		2~4	2~4
pH值		3.5~4	3.5~4
温度/℃		50~60	50~60
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$		1~4	1~6
搅拌		阴极移动或空气搅拌	阴极移动
过滤		连续	连续

注：2、3号由深圳圣维健公司提供。

(2) 镀液维护

1) 定期分析镀液中的主盐成分，及时补充，保持沉积速度的稳定。选择高质量的硫酸镍、氯化镍、氨基磺酸镍和硼酸和阳极材料至关重要。

2) 及时检查并调整镀液的pH值，以质量分数10%的硫酸或碱式碳酸镍调整。

3) 镀液的污染主要是铜、铁、锌及有机污染，可通过小电流或活性炭处理。而且要经常进行，以防止由于污染带来的镀层应力的升高。

7 电镀铬

铬是一种带微蓝色调的银白色金属。铬镀层化学稳定性好，反光性好，在一般大气环境中能长期保持光泽而不变色。铬表面憎水、憎油、不易被污染，而且镀层硬而不易被划伤。广泛用于防护装饰镀层和功能性耐磨损镀层。

铬镀层按用途主要分为两种：装饰铬和硬铬。装饰铬镀层厚度0.25~0.5 μm，包括普通装饰铬、微孔铬、微裂纹铬、乳白铬、黑铬，可以镀在镍镀层以及铜、钢铁基体上。硬铬镀层厚度10~1 000 μm，主要用于工、模、量、卡，切削工具以及内燃机曲轴、印花滚筒等磨损零件。硬铬镀层经过处理生成松孔铬镀层，抗蚀能力更佳。

镀铬溶液分为两大类：六价铬镀液和三价铬镀液。前者为传统镀铬，已沿用近百年，但由于六价铬对人体和环境的危害，人们在不断寻求改变和取代它。三价铬镀铬尽管还有很多不足，但它还是有发展前景的。

7.1 电镀普通铬

(1) 电镀铬基本原理

1) 电极反应 普通六价铬镀铬溶液主要由铬酐和硫酸组成。溶液中存在着 $Cr_2O_7^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 的平衡：

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

当 pH > 6 时，CrO_4^{2-} 为主要存在形式。

阴极反应：用示踪原子法已证明，六价铬电镀在阴极上由六价铬直接放电还原生成金属铬的，并有一个铬酸盐胶体膜的多步还原过程。

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = Cr + 4H_2O \quad (7.1\text{-}4)$$

同时还放出氢气，并有一部分六价铬还原为三价铬

$$2H^+ + 2e = H_2\uparrow \quad (7.1\text{-}5)$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (7.1\text{-}6)$$

以上三种反应同时并存，当工作条件合适，且镀液中 CrO_3/H_2SO_4 比适当时，反应①得以顺利进行；当无硫酸或硫酸太低时，以反应式（7.1-5）为主。

阳极反应：

$$2H_2O - 4e = O_2\uparrow + 4H^+ \quad (7.1\text{-}7)$$

$$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e = Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \quad (7.1\text{-}8)$$

反应式（7.1-6）、式(7.1-7）是分别在阴极和阳极上进行的 Cr^{6+} 与 Cr^{3+} 的转化反应。

2) 电镀铬阴极极化曲线 用恒电位法测得电镀铬溶液的阴极极化曲线见图7.1-8。

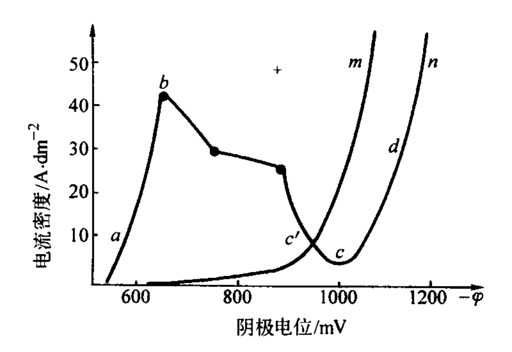


图 7.1-8　电流密度与阴极电位的关系

m—自 250g/L CrO_3 镀铬溶液中获得；

n—自 250 g/L CrO_3 和 5 g/LH_2SO_4 的电解液中获得

不含硫酸和含硫酸电镀铬溶液的极化曲线见曲线 *m* 和曲线 *n*。下面根据阴极极化曲线分析各区段相应的电极反应：当镀液中不含硫酸时，阴极上仅有析氢反应（见曲线 *m*）。若镀液中含有少量硫酸时（见曲线 *n*），曲线上有几个曲线段组成，在 *ab* 段，阴极上没有氢的析出和铬的还原。分析表明阴极区的 pH 值小于 1，存在的离子形式主要是 $Cr_2O_7^{2-}$，此时的阴极反应为

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad ⑥$$

随着电极电位向负的方向移动，反应速度不断增加，至 *b* 点时达到最大值。当达到 *b* 点后，除了 $Cr_2O_7^{2-}$ 还原为 Cr^{3+} 外，氢气开始明显析出，

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow \quad ⑦$$

在 *bc* 线段，则同时进行着以上两个反应。此时，由于析氢和生成三价铬的存在，为阴极生成胶体膜创造了条件。胶体膜的形成，使反应速度显著降低；又由于硫酸对胶体膜的溶解作用，胶体膜的形成和溶解不断进行，使曲线呈现异常。

由于氢的不断析出，使阴极表面 pH 值升高，CrO_4^{2-} 浓度增加。当电极电位达到 *c* 点时，发生 CrO_4^{2-} 还原为铬的反应

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = Cr + 4H_2O \quad ⑧$$

在 *cd* 段，同时进行着⑥、⑦、⑧三个反应。

(2) 普通镀铬工艺

1) 普通镀铬工艺　见表 7.1-48。

此外，还有复合镀铬，见表 7.1-49。

表 7.1-48　普通镀铬工艺　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件 镀铬层类型		普通镀铬			自调节镀铬
		低浓度	中浓度	高浓度	
铬酐（CrO_3）		150～180	230～270	300～360	250～300
硫酸（H_2SO_4）		1.5～1.8	2.3～2.7	3～3.6	
硫酸锶（$SrSO_4$）					6～8
氟硅酸钾（K_2SiF_6）					20
三价铬（Cr^{3+}）		2～3	3～5	3～6	
抑雾剂		少量	少量	少量	少量
光亮铬	温度/℃ 阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	45～55 20～40	48～53 15～30	48～56 15～35	50～60 30～45
硬铬	温度/℃ 阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	55～60 30～45	55～60 50～60	— —	55～62 40～80
缎面铬	温度/℃ 阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	58～62 30～45	58～62 30～45	58～65 30～45	55～62 40～60
乳白铬	温度/℃ 阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	74～79 25～30	70～72 20～25	— —	70～72 25～30

表 7.1-49　复合镀铬工艺　$g \cdot L^{-1}$

镀铬也组成及工艺条件	1	2	3
铬酐（CrO_3）	120～130	240	250～400
硫酸（H_2SO_4）	0.9～1.0	1.2	0.5～1.5
氟硅酸（H_2SiF_6）	0.3～0.5	2.25	2～10
温度/℃	45～50	50～60	45～55
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	15～25	40	25～40
阴极电流效率/%	20～25	20～25	20～25
阳极材料/锡铅合金	含锡质量分数 8%～15%	含锡质量分数 8%～15%	含锡质量 分数 9%

2) 镀液配制

① 镀槽中加入 2/3 体积的去离子水，加入计量的铬酐，搅拌使溶解，然后补充硫酸，加去离子水到规定体积。

② 取样检测 CrO_3 和 H_2SO_4 浓度，根据检测结果使达到工艺要求。

③ 产生 Cr^{3+} 的方法（可根据具体情况选择）

a) 加 30%H_2O_2 10 ml/L 约产生 Cr^{3+} 2～2.5 g/L。但此时的反应消耗酸，在无硫酸情况下反应不能发生。

b) 加草酸 3.7 g/L，约产生 Cr^{3+} 1 g/L。

c) 加入葡萄糖 0.5 g/L 可增加 Cr^{3+} 1 g/L，将葡萄糖溶解于去离子水中，在搅拌下加入镀液，继续搅拌 0.5 h 即可使用。

④ 电解处理。用大阴极小阳极（$S_A : S_K = 1:5$）50～60℃，电流密度为 5～10 A/dm^2 电解处理。每电解 1 A·h/L 约产生 1 g Cr^{3+}。

⑤ 通电数小时，即可进行试镀。

3) 镀液中各成分的作用

① 铬酐。CrO_3 是普通镀铬液的主要成分，CrO_3 中常含



有 SO_4^{2+}，一般要求 SO_4^{2+} 含量＜0.2%。通常镀铬液中，CrO_3 浓度在 100～450 g/L 范围变动，当工艺条件一定时，CrO_3 浓度变化越小越好。CrO_3 浓度高，镀液导电率高，镀液分散能力较好，对 CrO_3 浓度变化和杂质的敏感性小。CrO_3 浓度低，电流效率较高，所得镀层的硬度较高。铬酐浓度对镀液性能的影响见表 7.1-50。

表 7.1-50 铬酐浓度对镀液性能的影响

溶液＼性能	铬酐浓度 /g·L⁻¹	电流效率/%	分散能力/%	工作范围	镀层性质	工件带出损失	适用范围
低浓度	150	15～16	-50	较窄	有纹网，硬度高	较少	硬铬
中浓度	250	13～15	-65	较宽	有网纹，硬度高	中等	防护装饰和硬铬
高浓度	350	8～12	-85	较宽	网纹较少，硬度低	较多	防护装饰铬

② 硫酸。硫酸根是镀铬的催化剂，它的作用是降低阴极表面铬酸盐膜的电阻，控制铬酸盐膜的生成，加速 Cr^{6+} 还原为金属铬的过程。

硫酸根与 CrO_3 浓度需保持一定比例，普通镀铬液中，一般 $CrO_3:H_2SO_4=100:1$。硫酸含量太低，低电流区呈现褐色或彩虹色；硫酸含量太高，电流效率下降，阴极析氢严重，镀液分散能力下降，如果被镀表面有小孔，出现孔边缘无镀层。多余的硫酸根可用碳酸钡除去，2 g $BaCO_3$ 可沉淀 1 g SO_4^{2-}。

③ 氟硅酸或氟硅酸钾。能提供 F^- 离子，也是一种催化剂。在复合镀铬和自动调节镀铬中要用它作催化剂，可使用较高的电流密度，提高沉积速度，并提高电流效率，也改善了镀液的分散能力和覆盖能力；还能使镀层表面活化，当二次镀铬时仍可得到光亮镀层。但缺点是对阳极和设备腐蚀性强，对杂质也比较敏感，以及镀硬铬时对低电流区的腐蚀以及对环保的不利，因此不提倡用氟化物。

自调节的镀铬将硫酸锶和氟硅酸钾加入到镀液中，使镀液中有过剩的没有溶解的盐，这些盐的溶解度恰好可保证镀液中的这些物质的含量，从而使镀液中 SO_4^{2-} 浓度保持稳定，因此这类镀液维护温度稳定很重要，同时由于溶解平衡需要时间，最好在不工作时也维持镀液的温度。

④ 三价铬。在镀铬的阴极反应中存在着 CrO_4^{2+}（或 $Cr_2O_7^{2-}$）离子还原为 Cr^{3+} 的副反应，在阳极上存在着 Cr^{3+} 氧化为 $Cr_2O_7^{2-}$ 的反应。阴极上产生的 Cr^{3+} 参与了阴极表面膜的形成，为 CrO_4^{2-} 还原为金属铬创造了条件。

镀液中三价铬一般为总 Cr 的质量分数 0.5%～2%，少量 Cr^{3+} 对改善镀液分散能力有利，Cr^{3+} 含量高，超过 7 g/L，光亮镀层的电流密度范围变小，太高时将使镀层无光泽，粗糙，且槽电压显著增大。过多的 Cr^{3+} 多是由于阳极面积不够大所致。

⑤ 抑雾剂。由于镀铬液电流效率低，阴极上析出大量的氢气，阳极上析出氧气，这些气体逸出时夹带镀液进入空气中，形成刺鼻的浓雾，造成对环境对人体的危害。正常镀铬所添加的铬酐仅 1/6 得到利用，而 5/6 都逸入空气和流入洗涤水中。

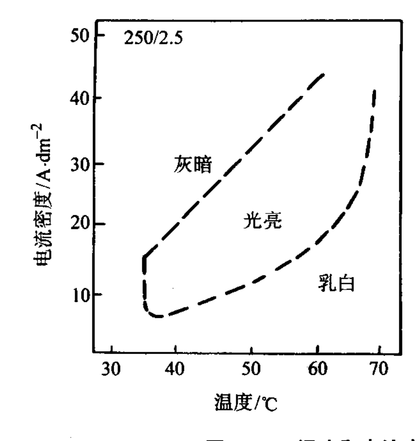
电解液中添加润湿剂，一般是全氟烷类如 F53，它们能承受铬酐的强氧化作用，加入后能够降低表面张力使达到 21×10^{-5} N/cm（21 dyn/cm），大大减少了逸雾和携带损失。抑雾剂加入量0.02～0.06 g/L，用 100 倍的接近沸腾的水溶解，加入镀液，泡沫层厚度要适宜，太薄抑雾效果差，太厚容易爆鸣。

⑥添加剂。通过加入添加剂，可改善电极过程，提高电流效率．如：有机阴离子添加剂（卤化有机羧酸，有机磺酸，磺基乙酸等）；无机阴离子添加剂 SeO_3^-、BO_3^{3-} 和无机阳离子添加剂 Mg^{2+}、Sr^{2+}；此外还有稀土阳离子添加剂等。当前有添加剂的镀铬已成为镀铬工艺的主流。

4）工作条件的影响

① 对镀层外观的影响。当镀液中铬酐浓度一定时，改变温度和电流密度，可以获得不同的铬镀层，如：光亮铬、乳白铬和硬铬。其中，光亮铬镀在镍封镀层上称为微孔铬，光亮铬镀在高应力镍镀层上称为微裂纹铬。乳白铬镀层外观乳白色，镀层孔隙率低，抗蚀性好，但硬度也比其他铬镀层低。硬铬镀层再经过化学或电化学处理，扩大镀层的网纹，增加抗蚀能力，又称为松孔铬。

温度与电流密度对外观的影响见图 7.1-9。



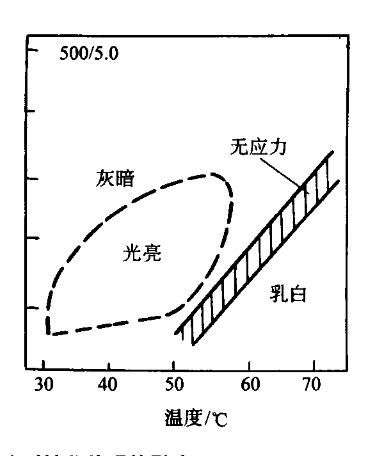


图 7.1-9 温度和电流密度对镀层外观的影响

镀液：CrO_3 250 g/L，H_2SO_4 2.5 g 和 CrO_3 500 g/L，H_2SO_4 5 g

② 对沉积速度的影响。一般讲，当温度一定时，阴极电流密度越高，电流效率越高，沉积速度越快。当阴极电流密度一定时，温度越高，电流效率越低，沉积速度越慢。沉积速度见表 7.1-51。



表 7.1-51 镀铬沉积速度（CrO_3 250 g/L，H_2SO_4 2.5 g/L）

电流密度 /A·dm^{-2}	电镀 1 h 沉积铬层的厚度/mm			
	45℃	50℃	55℃	65℃
12	0.007	0.006	0.003	—
16	0.010	0.009	0.007	0.005
24	0.018	0.016	0.015	—
32	0.026	0.024	0.023	0.017
40	0.033	0.032	0.030	—
48	0.042	0.040	0.038	0.031
64	0.060	0.058	0.054	0.046
80	0.083	0.075	0.072	0.060
96	—	0.094	0.088	0.075
124	—	0.136	0.125	0.107

③对镀层硬度的影响。光亮铬的镀层硬度 900～1 000 HV，当镀液中 CrO_3 与 H_2SO_4 比例一定时，铬酐浓度降低，镀层硬度提高，故硬铬适于在低浓度镀液中电镀。当硫酸浓度高时，铬层硬度降低，这时只能通过提高温度和阴极电流密度给予补偿。镀液中 Cr^{3+} 太少所获得的灰色镀层硬度不够。为提高镀层硬度和增加亮度，可加入 H_3BO_3 5～10 g/L。

电流密度与温度对铬镀层硬度的影响见表 7.1-52 。

5）镀铬使用的阳极

①使用不溶性阳极，一般是含 Sn 质量分数 7%～12%的 Pb－Sn 阳极。也有用铅锡银阳极，可改善阳极导电，槽电压降低，阳极使用寿命延长。

②阳极面积一般为阴极面积的 1～2 倍，阳极面积对镀液中 Cr^{3+} 的浓度影响很大，要根据阴极施镀面积的大小，及时调整。

表 7.1-52 电流密度与温度对铬镀层硬度的影响　　HV

阴极电流密度 /A·dm^{-2}	镀液温度/℃						
	20	30	40	50	60	70	80
10	900	1 050	1 100	910	760	450	435
20	695	670	1 190	1 000	895	570	430
30	675	660	1 145	1 050	940	755	435
40	670	690	1 030	1 065	985	755	440
60	695	690	840	1 100	990	780	520
80	695	700	725	1 190	1 010	955	570

③ 阳极形状、长短和阴阳极间距离，都与镀层质量有关，特别是镀硬铬，因为电镀时间长，阳极的形状、长短、与阴极间的距离直接影响到电力线分布的均匀性，也就是镀层厚度的均匀性。当然最好的阳极是钛上镀铂和钛上镀钌的阳极。圆柱形阳极使电流从正反面通过，有助于获得良好的电流分布，但也要根据阴极形状，不可一概而论。

④ 阳极挂钩要保证导电良好，应直接注入或压入阳极中，注入部分要镀一层锡以保证与基体的结合，挂钩由铜或铜合金制作，阳极铸成后，可进行一次压延或铁锤敲打，使其更加致密，不易被电解腐蚀。

⑤ 新阳极最好带电入槽，这样阳极表面生成一层棕黑色导电良好的 PbO_2，它能阻止铬酸对阳极的侵蚀，并促进 Cr^{3+} 转化为 Cr^{6+}，保持镀液中 Cr^{3+} 的稳定。阳极表面不导电的黄色铬酸铅，会增加电能消耗，所以在镀液停用时，应将阳极取出，再次使用时应刷去表面附着物，然后放入镀液。

6）镀液维护

① 按要求控制 CrO_3：H_2SO_4 的比值。

② 控制 Cr^{3+} 含量在工艺范围内，当 SO_4^{2-} 太高时，容易导致 Cr^{3+} 升高；阳极面积太小或导电不良也会导致 Cr^{3+} 升高。降低 Cr^{3+} 可用大阳极电解处理：S_A：S_k = 10～30∶1，电流密度 1.5～2 A/dm^2，通电 1 h 大约可减少 Cr^{3+} 0.3 g。

③ 温度和电流密度要相互匹配　按镀层要求合理选择温度和电流密度。

④ 镀液中的杂质及其清除方法

a）金属杂质。Cu、Zn、Ni、Pb、Na 等将导致镀液深镀能力下降，光亮范围变窄，可以用强酸型阳离子交换树脂处理。

b）氯离子。含量 0.3～0.5 g/L，导致镀液深镀能力下降，镀层粗糙或发灰。为防止氯离子进入镀液，配液时用去离子水，镀件入槽前的活化液用硫酸而不用盐酸。消除氯离子可在 60～70℃下低电流电解，使生成氯气析出。

c）硝酸根。NO_3^- 达到 1 g/L 时，镀层失光变黑，只有在极高的电流密度下才能沉积，硝酸根浓度再高，镀液无铬沉积。消除硝酸根可在 65～70℃下电解，使其在阴极上还原生成 NH_3 除去。

7.2 稀土镀铬及电镀硬铬

（1）稀土镀铬

1）稀土镀铬工艺　将稀土元素镧 La^{3+}、铈 Ce^{4+}、钕 Nd^{3+} 和镨 Pr^{3+} 等加入到镀铬液中，这些离子可使镀铬电流效率提高，沉积速度加快。并能使镀层晶粒细化，微裂纹减少，改善镀层耐蚀性。

稀土镀铬工艺见表 7.1-53。

表 7.1-53 稀土镀铬工艺　　g·L^{-1}

镀液组成及工艺条件	1	2	3
铬酐（CrO_3）	50～170	100～170	140～180
硫酸（H_2SO_4）	0.25～1.2	0.6～1	0.6～1.1
CrO_3:H_2SO_4	100:0.4～0.7	160:1	
稀土添加剂	1～2	1～1.5	3～5
温度/℃		30～50	16～50
阴极电流密度/A·dm^{-2}		10～35	6～30
电压/V	3～10 V		
阳极	Pb－Sn（5～12%）	Pb－Sn（7%）	Pb－Sn 或 Pb－Sb
S_A:S_K	（3～4）:1	3:1	≥3:1
电流效率/%	24%左右		

注：1 号为常熟市环保局的 CS 型镀铬；2 号为天津中盛公司的 LY-975（不含 F）；3 号为中国科技大学科华精细化工所。

2）稀土镀铬工艺与普通镀铬工艺的比较

① 镀层外观。有稀土添加剂镀铬液所镀出的镀层带柔和兰色调，而普通铬为白色调。

② 铬酐和硫酸。为保持最高电流效率和优良的覆盖能

力，铬酐浓度宜于维持低浓度以 100～170 g/L 为宜。铬酐浓度太高，低区覆盖能力差。CrO_3 : H_2SO_4 = 160 : 1。但硫酸太低，最低区出现彩色或褐色，硫酸浓度高，覆盖能力差。

③ 三价铬。三价铬浓度低，甚至为 0，也可以镀出合格镀层。Cr^{3+} 太高，高电流区出现灰色，甚至烧焦。为维持 Cr^{3+} 浓度低，阳极面积必须比普通镀 Cr 大得多。

④ 添加剂。添加剂浓度太高，高区朦。添加剂浓度太低，镀层无兰色色调且覆盖能力差。一般随 CrO_3 补充时添加。

⑤ 温度和电流密度。稀土镀铬镀液最佳温度 35～45℃，因此可以节省能源，一般电流密度 10～30 A/dm²。当 CrO_3、Cr^{3+}、温度与电流密度配合得当，可得到很好的覆盖能力，适用于复杂形状零件或塑料金属化零件镀铬。

⑥由经验可知，稀土添加剂镀铬更适于装饰铬。用于镀硬铬，需适当提高 Cr^{3+} 浓度。

(2) 复合型添加剂镀铬和高效镀硬铬

有机复合型添加剂中，含有的有机酸类如：氨基乙酸，氨基丙酸，有机磺酸，卤代有机酸等，能提高阴极电流效率，提高覆盖能力，改善镀层亮度与结合力。同时添加剂不含氟，对被镀件低区无腐蚀，因此适用于镀硬铬，也适于镀装饰铬。但添加剂中少量是有机酸仍能造成阳极的腐蚀，因此可选择钛上涂钌的阳极或高锡含量的 Pb-Sn 阳极。这类添加剂已在市场上销售，并已广泛应用于生产。

国外公司推出的高效硬铬，如英国 Canning 公司的Mach I，安美特公司的 HEEF-25 工艺，资料介绍，该工艺具有高电流效率（26%），硬度高 1 100～1 250HV，全光亮，镀层厚度均匀，沉积层裂纹 200～400 条/cm。弱腐蚀后可达 800～1 000 条/cm，与基体结合力好。作为商品，它们是将铬酐和添加剂一起供应的。电镀硬铬工艺见表 7.1-54。

表 7.1-54　电镀硬铬工艺　　g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
铬酐（CrO_3）	225	230～270	(180～220)	(240～260)
开缸剂/mL·L⁻¹			1 000	550
硫酸（H_2SO_4）	2.3	2.3～2.8		2～2.5
三价铬（Cr^{3+}）	2	2～5		
CrO_3 : H_2SO_4		100 : 1	100 : (1.3～1.5)	100 : 1
抑雾剂	0.03	适量		适量
添加剂	适量	适量	适量	适量
温度/℃	55～70	55～65	55～65	55～60
阴极电流密度/A·dm⁻²	45～90	30～70	60～75	30～75
阳极（质量分数）	Pb-Sn (8%～10%)	Pb-Sn (12%～15%)	Pb-Sn (10%)	Pb-Sn (7%)
S_A : S_K	2～3 : 1	2 : 1		
阴极电流效率/%	22～27	22～27		22～26

注：添加剂由以下公司提供：1 号是上海永生助剂厂 3HC-25；2 号是天津中盛公司 LY-2000；3 号是南京晶晶公司 ST-927；4 号是安美特公司 HEEF25。

7.3　电镀黑铬

(1) 电镀黑铬工艺

黑铬镀层具有亮丽的略带红色色调的黑色外观，它是黑色镀层中最优秀的镀层。它具有极好的耐磨性、耐热性、耐腐性和吸热性、消光性。主要用于眼镜、仪器仪表、照相器材和太阳能工业等。

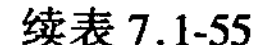
黑铬镀层厚度 1～2 μm，硬度 130～350HV，镀层中含 Cr 质量分数为 56.1%，铬氧化物质量分数 26%，氢质量分数 12.5%，氮质量分数 0.4%及少量水合物。镀层是由微小的金属分散在 Cr_2O_3 中构成的，由 Cr_2O_3 形成吸光中心，从而使镀层产生黑色，所以镀层中 Cr_2O_3 含量越高，镀层就越黑。黑铬镀层对光有极好的吸收率，经测试，它对光的吸收率达 90%～96%，反射率 0.1%，而且随着时间的推移变化极小。按美国均表 Mil-STD-810B 标准进行潮湿试验，黑铬镀层暴露时间可达 192 h。

黑铬镀层可以直接镀在钢、铜、镍、青铜、锌及合金等基体上，也可以镀在白铬上。镀黑铬溶液由不含硫酸的铬酐溶液中添加硝酸盐、氟化物、硼酸之类的添加剂组成，镀液需在较低的温度（一般 20℃左右）和较高的电流密度下操作，电镀时间随不同的镀液而不同，可由 3～20 min 不等。黑铬镀层经水洗，干燥后，会产生一层轻微的粉状物，可以擦掉，因此黑铬镀层在干燥后需要涂油，涂蜡或做透明电泳，以保持其光亮的黑色外观。镀黑铬工艺见表 7.1-55。

表 7.1-55　电镀黑铬工艺　　g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
铬酐（CrO_3）	300	250～300	300～350	350	400～450
碳酸钡（$BaCO_3$）	3	2	2	2	
草酸（$H_2C_2O_4$）				10	
氟硅酸（H_2SiF_6）		0.1～0.3			
冰醋酸（CH_3COOH）/mL·L⁻¹	6				
硝酸钾（KNO_3）		12～14			





续表 7.1-55

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
硝酸钠（$NaNO_3$）			10		
偏钒酸铵（NH_4VO_3）		6~8			
硼酸（H_3BO_3）		4~6	25~30	30	
脲素（NH_2CONH_2）	3				
三价铬（Cr^{3+}）					6
黑铬盐					30
温度/℃	15~40	20~30	15~40	18~28	15~25
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	50~100	25	20~100	8~20	10~50
电镀时间/min			15~20		3
阳极（质量分数）					铅锡 7%

注：5 号为乐思公司产品 B-400。

(2) 镀液使用与维护

1) 铬酐需维持一定浓度，浓度太低覆盖能力差。

2) 镀液中维持一定量的 Cr^{3+}，含量太低镀层黑色不够。

3) 黑铬镀液不允许 SO_4^{2-} 存在，硫酸根用碳酸钡除去。

4) 硝酸钠使镀层发黑，含量太高，镀液分散能力下降。

5) 硼酸可促使镀层色调均匀，减少挂灰。

6) 氟化物，可改善工艺范围，含量太高镀层发灰白色甚至脱皮。另外氟化物会腐蚀 Pb-Sn 阳极。

7) 杂质的处理

① 镀件入槽前应经纯水洗净，防止 Cl^- 带入。过多的 Cl^- 用 $AgNO_3$ 除去。

② Cu 杂质影响镀层黑度，可用小电流电解除去。

7.4 三价铬镀铬

(1) 概述

随着人们对保护环境意识的增强，代铬（Ⅵ）镀层的研究和应用已引起广泛重视，三价铬电镀作为最重要、最直接有效的代替六价铬电镀工艺，具有无比的优越性。20 世纪 70 年代以后，国外有不少大公司进行了大量研究和开发，如 Albright & Wilson、Canning、OMI、IBM 和 Atotech 等公司，并发表了许多论文和申请了许多专利。目前，在三价铬镀装饰铬镀层已经应用于生产，国外公司有不少产品销售。另外，在三价铬镀液、镀层性能和机理等方面也进行了大量工作，并取得了许多有益的成果。

三价铬工艺与六价铬工艺比较见表 7.1-56。

表 7.1-56　三价铬与六价铬镀铬工艺比较

镀液性能及工艺条件	三价铬镀铬	六价铬镀铬
铬含量/$g\cdot L^{-1}$	15~20	150~300
温度/℃	30~55	49~52
pH 值	2.3~4.0	<1
电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	4~16	19~22
电流效率/%	一般>30	10~16
沉积速度/$\mu m\cdot min^{-1}$	0.1~0.3	0.1~0.2
分散能力	好	差
覆盖能力	好	差
搅拌	空气搅拌	无
铬雾逸出	无	逸出
电流中断的影响	无影响	无法继续再镀
镀液对杂质敏感性	敏感	不敏感

近年来，在三价铬镀装饰铬取得进展的同时，对三价铬镀硬铬（厚铬）的研究也取得了初步效果。现在已基本上找到了三价铬镀层不能增厚的主要原因，如①电镀过程中阴极表面 pH 值的增高，导致形成 $Cr(OH)_3$ 胶体膜，阻耐了镀层的增厚；② Cr^{3+} 在阳极氧化为 Cr^{6+}，使镀液毒化而停止反应；③ Cr^{3+} 的水解产物发生羟桥和聚合反应，阻耐了 Cr^{3+} 的还原；④在持续电镀过程中 Cr^{3+} 的活性络合物逐渐减少和消失，于是导致了镀层不能连续增厚；⑤阳极材料的性质影响镀液的稳定性，因此研究阳极材料和选择也很重要，有的采用阳离子交换隔膜取得了一定效果（即使用双槽电镀）；另外，还有三价铬镀液对杂质比较敏感等。针对以上等问题进行的研究表明，现在得到的三价铬镀层已超过 100 μm。El-Sharif 和Chisholm 等在氨基乙酸体系中实现了以 100~300 μm/h 的速度得到了厚铬镀层；Ibrahim 和 Watson 等在尿素作络合剂的三价铬镀铬体系中，并加入了甲酸和甲醇，以 50~100 μm/h 的速度镀取了三价铬；Hong 和 Siow 等采用双槽电镀，以羧酸作络合剂，得到了 50~350 μm 厚的镀铬层。但目前主要的问题，依然是三价铬在连续电镀后，镀液和工艺仍存在不够稳定，且镀液对杂质较敏感，还需要努力克服。

三价铬的毒性仅为六价铬的 1%，三价铬对人体的损害小于镍，使用三价铬镀铬，克服了六价铬对环境污染和对人体的危害。污水治理设备和劳动量都大为减轻。随着工艺的改进和对环保要求，三价铬镀铬必会继续向前发展并得到广泛应用。

(2) 三价铬镀铬工艺

1) 三价铬镀铬的镀液组成和工艺条件见表 7.1-57。

2) 镀液配制

① 将三价铬盐和络合剂（如甲酸盐）分别溶于水中，在搅拌下将铬盐溶液倒入甲酸盐溶液。

② 镀液中依次加入其他成分，并使溶解，加水至近总体积，过滤。

③ 在 2 A/dm² 下通电处理数小时，即可使用。

(3) 镀液中各成分的作用

1) 主盐　$CrCl_3$ 或 $Cr_2(SO_4)_3$ 是三价铬镀铬的主盐。

2) 络合剂　羧酸盐类如甲酸盐可作为镀液的络合剂。脲素、氨基乙酸、柠檬酸、苹果酸都可以作为络合剂。

3) 导电盐　氯化钾、氯化铵、氯化钠是导电盐，可以提高溶液导电度和深镀能力。

4) 抑制剂　常用的是还原剂如：溴化铵、亚硫酸盐和醛类或某些稀土元素化合物，可以抑制氯气生成和防止六价铬的产生。也可加入适宜的络合剂达到抑制的目的。



表 7.1-57　三价铬镀铬工艺　　$g \cdot L^{-1}$

镀铬液组成及工艺条件	1	2	3	4/$mol \cdot L^{-1}$	5/$mol \cdot L^{-1}$	6/$mol \cdot L^{-1}$
氯化铬（$CrCl_3 \cdot 6H_2O$）	213				0.3 ~ 1.1	0.8
硫酸铬［$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$］		100 ~ 200	138	0.38 ~ 0.45		
甲酸钾（HCOOK）			30 ~ 80			
草酸铵［$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$］		80 ~ 150		0.55 ~ 0.65		
溴化铵（NH_4Br）		6 ~ 15	10			
氯化铵（NH_4Cl）	26		54		0.5	0.5
氯化钠（NaCl）	36			Br^- 0.1 ~ 0.2		0.5
氯化钾（KCl）			76			
硫酸钠（Na_2SO_4）		100 ~ 180		1.5 ~ 2.5		
硼酸（H_3BO_3）	2	40 ~ 50	40		0.15	0.15
乙酸或乙酸钠				1 ~ 1.2		
二甲基甲酰胺	400					
润湿剂				0.6 ~ 0.8		
光亮剂 721-1				0.15 ~ 0.25		
磺基丁二酸二辛酯		0.2 ~ 0.4				
氨基乙酸（H_2NCH_2COOH）					0.3 ~ 1.1	
三氯化铝（$AlCl_3 \cdot 6H_2O$）				0.05 ~ 0.2	0.5	
甲酸（HCOOH）				0.5 ~ 1.5		0.2
甲醇（CH_3OH）/$mL \cdot L^{-1}$						200
脲素（H_2NCONH_2）						2
pH 值	1.1 ~ 1.3	3 ~ 4	2.5 ~ 2.8	1.5 ~ 4		1.6 ~ 1.8
温度/℃	20 ~ 30	25 ~ 40	23 ~ 28	10 ~ 25	30	25
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	10 ~ 15	10 ~ 20	3 ~ 12	8 ~ 12	70	
阳极	石墨	石墨	石墨	石墨	石墨	
搅拌				需要	需要	
沉积速度					1.86 μm/min	50 ~ 100 μm/h

注：4 号是哈尔滨工业大学研制；5、6 号可以镀厚。

5）缓冲剂和润湿剂　通常使用的是缓冲剂硼酸；润湿剂可用十二烷基硫酸钠等。

8　电镀锡和铁

8.1　电镀锡

锡是银白色金属，具有抗蚀、无毒、易钎焊、柔软和延展性好等优点。其特点和用途：

1）化学稳定性高。在大气中很稳定；在硫酸、盐酸、硝酸的稀溶液中几乎不溶解；与硫及硫化物不反应，因此在火药和橡胶接触的零件常采用镀锡层。

2）在一般条件下，锡镀层对钢铁基体是阴极性镀层，只有在镀层无孔隙时才能有效地保护基体。但在密闭无氧的有机溶液中，则是阳极性镀层，所以镀锡层广泛用于食品罐。

3）导电性好，易钎焊。铜导线、焊片等可用镀锡来代替镀银作导电镀层。轴承金属镀锡可起密合和减摩作用。汽车工业上活塞环镀锡和气缸壁镀锡可防止滞死和拉伤。

4）在低温下（－13℃以下）镀锡层会转变为粉末状的灰锡，此时已失去金属锡的性质。锡与少量的（0.2% ~ 0.3%）锑或铋共沉积能有效地抑制这种变异。

5）在高温、潮湿和密闭条件下，镀锡层会生长"晶须"。微电子元件需防止晶须造成短路事故。电镀后用加热法除内应力或电镀时与 1% 的铅共沉积可避免这一现象。

6）镀锡层在高于锡熔点的温度（232℃以上）进行重熔，缓慢冷却后，就可获得有光泽的、晶纹花样的镀锡层，经过上罩光漆装饰性更好。

镀锡液分为碱性和酸性两种。我国 20 世纪 60 年代之前全部用高温碱性镀锡，70 年代开始启用弱酸性镀锡，80 年代常温酸性光亮镀锡迅速发展，已处于主导地位。

（1）碱性镀锡

在碱性条件下，锡以锡酸根 SnO_3^{2-} 形式存在。碱性镀锡镀层与基体金属的结合力好，对镀前的清洗工作的要求不高。镀液成分简单，分散能力较好；镀层结晶细致、洁白，空隙率较小；对杂质容忍度大（除 Sn^{2+} 之外）；焊接性能好。但缺点是能源消耗大；电流密度范围窄，电流效率低；不易直接获得光亮层。

1）碱性镀锡工艺　见表 7.1-58。



表 7.1-58 碱性镀锡的工艺 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3
锡酸钠（Na_2SnO_3）	75~90	60~70	
锡酸钾（K_2SnO_3）			190~200
氢氧化钠（NaOH）	8~12	10~15	
氢氧化钾（KOH）	-		25
乙酸钾（或钠）	0~15	0~15	0~15
双氧水（H_2O_2）	适量	适量	适量
温度/℃	70~90	80~90	90
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	1~1.5	150~200 A/桶	6~10
阳极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	3~4	3~4	3~4
阴极电流效率/%	60~75	60~65	80

2）镀液配制

① 氢氧化钠（钾）溶解在欲配溶液体积 2/3 的水中。

② 不断搅拌下把锡酸钠（钾）和醋酸钠（钾）溶解在上述溶液中。

③ 加水至规定的体积，沉降后过滤。

④ 加 1.5~2 mL/L 双氧水搅拌均匀，通电处理 2 h 后即可使用。

3）电极反应　阴极反应：主要是阴离子直接在阴极上放电还原。

$$SnO_3^{2-}+3H_2O+4e\rightarrow Sn+6OH^-$$

若溶液中有二价锡离子，则与氢氧化物作用形成亚锡酸盐（K_2SnO_2 或 Na_2SnO_2），亚锡酸盐离解出的亚锡阴络离子比四价锡阴络离子更容易在阴极上放电，当亚锡离子含量大于 0.1 g/L 时，镀层呈海绵状。其反应式如下：

$$SnO_2^{2-}+2H_2O+2e\rightarrow Sn+4OH^-$$

阴极上同时还有氢析出：$2H_2O+2e\rightarrow H_2\uparrow+2OH^-$

由于锡的析出电位比氢的析出电位正，所以在阴极上主要是锡的沉积，但两者电位相差的数值不太大（锡析出电位为 -0.9 V，氢析出电位为 -1.06 V），故电流效率比酸性镀锡液低。

阳极反应　在碱性镀锡液中，锡阳极在镀液中的特性比较复杂。

当阳极电流密度较低时（约 2 A/dm² 以下），锡阳极呈灰白色，此时主要以二价锡溶解：

$$Sn+4OH^- -2e\rightarrow SnO_2^{2-}+2H_2O$$

当阳极电流密度过高时（约 4 A/dm² 以上），锡阳极表面完全钝化而呈黑色，这时锡阳极不溶解而析出氧气：

$$4OH^- -4e\rightarrow 2H_2O+O_2\uparrow$$

当阳极电流密度适中（约 2~4 A/dm²）时，锡阳极表面呈金黄色，溶解下来的主要是四价锡：

$$Sn+6OH^- -4e\rightarrow SnO_3^{2-}+3H_2O$$

因此，严格控制阳极电流密度，保持锡阳极表面呈金黄色。这是碱性镀锡溶液维持正常工作的重要措施。

4）镀液中各主要成分的作用

① 锡酸盐。镀锡的主盐，提供金属离子，其浓度范围较宽。提高锡盐浓度，有利于提高电流密度和电沉积速度，但分散能力略降低，反之亦然。钠盐镀液锡含量以 35~40 g/L 为宜，使用 0.5~3 A/dm²。钾盐镀液溶解度大，可采用高浓度大电流密度，实现快速电镀。

② 氢氧化钠（钾）。主要作用是与锡盐形成稳定的络合物、改善导电性能、有利于阳极正常溶解。随着苛性碱浓度的升高，极化作用增加，分散能力好，但电流效率降低。碱过量阳极不易保持半钝化状态，并以二价锡溶解，导致镀层质量变劣。所以控制游离碱的含量远比控制锡盐含量重要。通常氢氧化钠控制在 7~15 g/L；氢氧化钾 10~20 g/L 范围。

③ 双氧水。少量的二价锡存在会形成灰暗或海绵状镀层，常加 1~1.5 mL/L 的双氧水将其氧化成四价锡。但应避免大量或连续加入，否则既增加成本又降低阴极电流效率。

④ 醋酸钠。醋酸钠是 pH 值的缓冲剂。有时因为镀液中游离氢氧化钠含量太高，导致阳极活化过度并引起镀层粗糙。往往加入适量的醋酸来降低游离氢氧化钠含量。

5）工艺条件的影响

① 温度。碱性镀锡需在 70~85℃为宜。温度低于 65℃时镀层发暗，阴极电流效率低，阳极易发黑（钝化）；温度过高时，阳极表面黄绿色膜脱落，容易产生二价锡。

② 电流密度。随着电流密度的升高，沉积速度加快，而电流效率降低，甚至产生灰暗、多孔、粗糙的镀层。电流密度要与锡浓度、温度相适应。一般钠盐用 1~2 A/dm²；钾盐用 3~5 A/dm²。

③ 电源。碱性镀锡液需要平稳的直流电源，最好采用无脉冲的三相全波整流的波形，镀层沉积速度较快，结晶较细致。

④ 电压。锡酸盐镀液应控制槽电压在 4~6 V 间，不能低于 4 V，因为 4~6 V 为锡阳极的钝化电位，是保证锡阳极上形成金黄色钝化膜所必须的电压。锡阳极在这种状态下溶解入镀液的锡呈四价。如果不到 4 V，锡阳极表面不形成金黄色的钝化膜，溶解下来的锡离子呈二价状态。二价锡离子会使镀层粗糙。

6）杂质的影响及消除

镀液维护如下。

① 镀液中游离氢氧化物的含量过高会使阳极的钝化膜溶解，此时应加入少量的冰乙酸来调整。含量过低，阳极的表面会结上一层壳垢，此时应补加一定量的氢氧化物。

② 电流密度过低会使阳极的钝化膜消失，因此要注意电流密度的调节。若阳极表面发黑表明电流密度过高，应调节电流密度，同时还应取出阳极，用酸和清水清洗至清洁为止。

③ 提高电流效率可用钾盐镀液。

镀液中的杂质及处理如下。

① 二价锡。碱性镀锡中的二价锡是有害的。因为二价锡在碱性镀锡溶液中会使镀层发暗、粗糙、多孔，严重时产生海绵状镀层。一般在碱性镀锡溶液中二价锡的含量不要超过 0.1 g/L。防止生成方法：保持阳极正常状态为金黄色。在开始使用时，阳极电流密度应迅速升高到至钝化电流值（4~6 A/dm²）；此后将阳极电流密度降到正常工作范围；其次，电镀中途不应断电，断电 1 min 以上，钝化膜会溶解，必须重新钝化处理。在实际生产中很难完全避免二价锡离子的生成，所以要经常加 0.2~0.4 mL/L 双氧水使其氧化，然后通电处理。

② 铅离子。由于工业用锡酸盐不纯，有的含铅离子高达 3%以上；有些锡阳极也不够纯，铅有时会超过 0.04%。这样使得镀层发暗、多孔、甚至有黑色海绵状镀层出现。如果镀件用于食品容器，即使微量的铅也是非常有害的。

③ 碳酸盐。碳酸盐不是故意添加到槽液中，而是镀液从空气中吸收二氧化碳产生的。碳酸钠在低温时的溶解度比高温时要小得多，所以过量的碳酸钠，可用冷却（0℃）的方法除去。但这一方法不适用于锡酸钾镀液，因为碳酸钾的溶解度很高，一般不需要处理。

（2）酸性镀锡

酸性镀锡液主要包括硫酸盐、甲酚磺酸、卤素型、氟硼酸盐等几种。以下主要以硫酸盐为例来叙述。

1）酸性镀锡的优缺点　优点：电流效率高，电流密度



大，生产效率高；无需加热，镀液较稳定；可获得全光亮镀层；对杂质容忍度大。缺点：分散能力稍差；孔隙率较高；焊接性较碱性镀锡差，受热区易出现锡瘤；设备要用耐酸材料。

2）酸性镀锡工艺　硫酸盐镀液为强酸性，工艺简单。其电极反应是二价锡放电，且电流效率高，因而节省电能，又可在常温下操作，成本较低。获得的镀层光亮银白，结晶细致。所以是目前主要的镀锡工艺。

普通无光和光亮镀锡工艺。硫酸盐镀锡工艺见表7.1-59～表7.1-61。

表7.1-59　硫酸盐镀锡的工艺　$g \cdot L^{-1}$

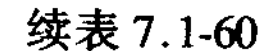
镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6
硫酸亚锡（$SnSO_4$）	45～55	60～100	50	40～50	60	97
硫酸（H_2SO_4）	60～100	40～70	60	50～70	50	30
硫酸钠（Na_2SO_4）				20～30		
酚磺酸（$C_6H_4OSO_3H$）	80～100①		48		40	
甲酚磺酸（$CH_3C_6H_3OHSO_3H$）		30～60				30
酒石酸（$C_4H_6O_6$）						30
甲酚（$CH_3C_6H_4OH$）			2.4			6
明胶	2～3	2		2～3		3～6
2-萘酚（$C_{10}H_7OH$）	0.8～1	1		0.8～1	1	
二羟基二苯砜［$(C_6H_4OH)_2SO_2$］					5	
苯酚（C_6H_5OH）				5～7②		
温度/℃	15～30	20～30	20～30	15～30	20～30	15～30
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.5～1.5	1～4	1～4	0.5～1.5	1～4	1～5

① 还可以用甲酚磺酸80～100 g/L；
② 还可用甲酚5～7 g/L。

表7.1-60　硫酸盐光亮镀锡工艺　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5⑨	6	7
硫酸亚锡（$SnSO_4$）	70	30～50	25～35	25～60	35～48	35	30～50
硫酸（H_2SO_4）（$\rho=1.84$）	160	160～200	185～220	100～160	60～100	150	80～160
酚磺酸（$C_6H_4OSO_3H$）①					80～100		25～35
苯酚（C_6H_5OH）②					6～10		
酒石酸（$C_4H_6O_6$）						16	
SS-820③/$mL \cdot L^{-1}$	15						
SS-821③/$mL \cdot L^{-1}$	1						
SNR-3A④/$mL \cdot L^{-1}$		15～20					
TNR-3④/$mL \cdot L^{-1}$		20～30					
PBT-Ⅰ⑤/$mL \cdot L^{-1}$			12～18				
PBT-Ⅱ⑤/$mL \cdot L^{-1}$			8～12				
8341⑥/$mL \cdot L^{-1}$				30～60			
甲醛（HCHO 37%）/$mL \cdot L^{-1}$			7～10		0.5～1		
明胶					2～3		
2-萘酚					0.5～1		
天然樟脑					0.2～0.6		
胺-醛系光亮剂⑦/$mL \cdot L^{-1}$						16	
YZD-4⑧/$mL \cdot L^{-1}$							8～12
OP-15							15～25
温度/℃	10～35	5～40	5～40	10～35	15～30	5～40	





续表 7.1-60

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5⑨	6	7
电流密度/A·dm⁻²	1~3.5	1~4	1~5	1~4	0.5~2	0.8~4	
搅拌方式	阴极移动	阴极移动	阴极移动	阴极移动	阴极移动	阴极移动	

① 酚磺酸可用甲酚磺酸代替。
② 苯酚可用甲酚代替。
③ SS－820、SS－821，黄岩萤光化学厂生产。
④ SNR－3A、TNR－3 北京市振远电子化工技术研究所出售，溶液稳定性好，长期不混浊。
⑤ FBT－Ⅰ、FBT－Ⅱ，嘉兴市轻纺助剂厂生产。
⑥ 8341 北京市电镀总厂生产。
⑦ 胺－醛系光亮剂的制法是：在 Na_2CO_3 2%溶液中，加入 280 mL 乙烯基乙醛和 160 mL 邻甲苯胺，在 150℃下反应 10 天，得到的沉淀物用异丙醇溶液配成 20%的溶液。
⑧ YDZ－4 邮电部上海通讯设备厂生产。
⑨ 配方中甲醛、2－萘酚、樟脑加入后，要以 0.5~1 A/dm² 电流密度及处理 4 h 才能用，镀层在 15 μm 以上才比较光亮。

表 7.1-61 国内新开发的硫酸盐光亮镀锡工艺

g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1①	2②	3③	4④
硫酸亚锡（$SnSO_4$）	30~40	20~30	40	60
硫酸（H_2SO_4）	70~90	100~140	140	160
酚磺酸（$C_6H_4OSO_3H$）	20~60			
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6·H_2O$）	2~4			
硫酸铈［$Ce(SO_4)_2·5H_2O$］			10	10
硫酸铋（$BiSO_4$）		3~5		
硫酸钴（$CoSO_4·7H_2O$）	0.08~0.15			
SS-820/mL·L⁻¹		10~15	12	15
SS-821/mL·L⁻¹				1
VF 稳定剂/mL·L⁻¹				6
RS-1 稳定剂/mL·L⁻¹			30	
聚乙二醇（M≥6 000）	2~3			
甲醛（HCHO 40%）/mL·L⁻¹	3~7			
ZJ-1/mL·L⁻¹		20~30		
温度/℃	15~35	室温	室温	室温
阴极电流密度/A·dm⁻²	0.3~2	1.5~3	0.5~2	0.5~2

① 河北涞源国营新华机械厂研制。
② 邮电部上海达讯设备厂研制。
③ 湖南稀土金属材料研究所研制。
④ 湖南湘潭市半导体厂研制，VF 稳定剂为钒盐和氢氟酸。

3）镀液配制

① 在搅拌下，把硫酸（若含有酚磺酸也一起加入）缓慢倒入欲配溶液体积 1/2 的水中。

② 待溶液的温度升到 70℃以上时，在搅拌下加入硫酸亚锡，直至完全溶解。

③ 溶解过程中若温度偏低，应加热水调整。

④ 溶液配置后要过滤。然后加入其他添加剂。

⑤ 添加剂加入后要通电处理。

4）电极反应 无论是普通硫酸镀锡还是光亮硫酸镀锡，其主要成分都是硫酸和硫酸亚锡。

阴极反应 $Sn^{2+} + 2e \longrightarrow Sn$

因为氢在锡上的过电位较高，因此阴极上主要是亚锡离子放电析出金属锡。普通酸性镀锡阴极电流效率接近 100%。光亮酸性镀锡由于有机添加剂在阴极上的吸附和还原，其阴极电流效率低于普通酸性镀锡，约在 90%左右。

阳极反应 主要是金属锡失去电子成锡离子进入溶液：

$$Sn \longrightarrow Sn^{2+} + 2e$$

由于游离硫酸对锡阳极有化学溶解作用，因此阳极效率有时会高于 100%。

5）镀液中主要成分的作用

① 硫酸亚锡。主盐，主要提供锡离子。在允许范围内，提高锡离子浓度可相应提高阴极电流密度、加快沉积速度；但浓度过高镀液的分散能力下降、镀层色泽偏暗、结晶较粗、光亮区缩小。采用滚镀可用较低浓度。

② 硫酸。具有防止亚锡水解、降低亚锡离子活度、提高溶液导电性、提高阳极电流效率等作用。当硫酸量不足时，亚锡离子易氧化成四价锡，发生如下水解反应：

$$SnSO_4 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + Sn(OH)_2\downarrow$$

$$Sn(SO_4)_2 + 4H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + Sn(OH)_4\downarrow$$

③ 萘酚。提高阴极极化、细化结晶、减少孔隙。由于具有憎水性，含量过高时会造成明胶凝结析出，镀层产生条纹。

④ 明胶。明胶既是表面活性剂也是一种光亮剂。主要作用有：提高阴极极化促使晶粒细化；提高镀液分散能力；与萘酚发挥协同效应，使镀层光洁细致。明胶过高会降低镀层的韧性和焊接性，故光亮镀锡时为确保焊接性不加明胶，普通镀锡也应控制其加入量。

⑤ 光亮剂。各类光亮剂均有提高阴极极化、使镀层细致光亮、提高硬度等作用。只要光亮剂组合配比适当、含量适宜，光亮镀锡层亦有良好的韧性、焊接性和耐蚀性。光亮剂含量过高会引起镀层发脆、脱落，严重影响结合力和焊接性；光亮剂太少镀层不光亮。

⑥ 稳定剂。起防止亚锡氧化和水解，保持镀液清澈的作用。稳定剂多由羟基羧酸盐等络合剂、还原剂、抗氧剂的电位调节剂等两种或两种以上物质复配而成，能显著提高镀液的稳定性。

6）工艺条件的影响

① 阴极电流密度。在允许的范围内，随主盐浓度的提高而提高。但阴极电流密度过高引起镀层疏松、粗糙、多孔；零件边缘易烧焦；光亮镀锡中镀层可能出现脆性而影响结合力。阴极电流密度过低时，沉积速度放慢而影响生产效率；光亮镀锡中得不到全光亮的镀层。

② 温度。普通镀锡和光亮镀锡均希望在 10~35℃下工作。因为亚锡酸盐的氧化水解和光亮剂的消耗均随镀液温度升高而加快。镀液温度高，混浊和沉淀增多、镀层粗糙、光亮区缩小、镀层均匀性差、镀层变暗、发花和焊接性下降；温度过低则工作电流密度变窄、镀层易烧焦，加入稳定剂常



能提高使用温度的上限值。

③ 搅拌。光亮镀锡一定要用阴极移动，这样有利于得到光亮镀层，并提高生产效率。为防止亚锡氧化，不用空气搅拌。

④ 阳极。酸性镀锡要求采用99.9%以上的高纯锡阳极，纯度低带入杂质，而且易导致阳极钝化。为防止阳极泥污染镀液，要用阳极袋。

7）镀液中的杂质及处理

① 镀液维护

a）为防止锡离子的水解而使溶液混浊，必须控制锡离子与游离酸的含量，一般 Sn^{2+}/H_2SO_4 控制在1∶5左右。同时应保持镀液的温度较低。

b）镀件入槽要用冲击电流，特别是复杂工件，防止因镀液的强酸性使零件深凹处腐蚀而污染镀液。

c）光亮剂要少加勤加，混浊的光亮剂不能使用。

d）定期用不含 Cl^- 的活性炭（0.5～1 g/L）或处理剂净化过滤镀液。

e）停镀时镀槽要加盖，防止过多的接触空气，以减少 Sn^{2+} 的氧化。

② 镀液中的杂质及去除

a）要选用合格的硫酸亚锡，其中 Sn^{2+} 含量应不低于50%，游离硫酸的含量不应高于2%。杂质的含量极限是：不溶物0.5%、氯化物0.5%、锑0.1%、砷0.01%。

b）阴离子如 Cl^- 或 NO_3^- 的含量超过规定值时，镀层明显发暗产生针孔，镀液覆盖能力下降。这些杂质尚无有效的处理方法。因此，前处理时最好用硫酸弱腐蚀，而不要用盐酸。

c）砷、锑、铜是常见的有害杂质，会使镀层发暗，孔隙增多。可在0.2 A/dm² 的电流密度下通电处理。

(3) 氟硼酸盐镀锡

氟硼酸盐镀锡的优点是电流密度范围宽，沉积速度快，电流效率高，耗电量少，镀层细致、洁白而有光泽，镀液的分散能力好；缺点是成本高，配制麻烦，而且废水处理较困难。由于阴、阳极的电流效率都接近100%，溶液几乎能自动保持平衡，维护简单。

当前国内外虽有应用，但由于光亮硫酸盐镀锡液和羟烷基磺酸盐镀锡开发成功，氟硼酸盐镀锡液使用范围逐渐缩小。

1）氟硼酸盐镀锡工艺 见表7.1-62。

表7.1-62 氟硼酸盐镀锡工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	普通镀锡	光亮镀锡
氟硼酸亚锡 [$Sn(BF_4)_2$]	100(100～400)	50(40～60)
二价锡（Sn^{2+}）	80(40～160)	20(15～25)
游离氟硼酸（HBF_4）	100(50～250)	100(80～140)
明胶	6(2～10)	
2-萘酚	1(0.5～1)	
甲醛（HCHO）(37%)		5(3～8)mL/L
胺-醛系光亮剂		26(15～30)mL/L
分散剂（OP-15）		10(8～15)
温度/℃	20(15～40)	17(10～25)
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$（挂镀）	3.0(2.5～12.5)	2(1～10)
滚镀	1.0	1(0.5～5)

2）溶液配制

① 将氟硼酸亚锡溶解在槽液体积2/3的水中。

② 将硼酸用热水溶解后加入到上述溶液中。

③ 按工艺用量加入氟硼酸，或用氟硼酸调整pH值至规定值。

④ 明胶用冷水浸泡几个小时后，再加热溶解；2-萘酚用乙醇溶解；OP-15用水溶解；胺-醛系光亮剂本身是溶液；这些添加剂都应在激烈搅拌下加入镀液。

⑤ 加水至规定体积，试镀。

3）工艺维护

① 氟硼酸盐镀锡溶液控制比较简单，将其密度控制在1.17 g/cm³，pH值控制在0.2。当镀层的结晶变粗时，应补充添加剂。隔一段时间，要用活性炭处理一次，重新加添加剂。

② 阳极应该用99.9%以上的纯锡。阳极袋要用氯乙烯－丙烯腈共聚物（商品名Dynel）或聚丙烯制作。停镀时阳极留在溶液里，以延缓二价锡的氧化。

③ 溶液不能用空气搅拌，只用阴极移动，以免加速二价锡的氧化。

④ 过滤溶液时不能用含硅的助滤剂，否则会生成氟硅酸盐，镀液中含有氟硅酸盐容易产生阳极泥。最好用橡胶衬里的过滤机，用滤纸做过滤介质。

(4) 晶纹镀锡

晶纹镀锡也叫冰花镀锡、花纹镀锡，它利用镀锡层重熔后冷却结晶，经腐蚀后即显出花纹隐影，再在同一镀锡电解液中两次镀锡，得到阴暗相间、立体感强的花纹图案。晶纹镀锡主要用于某些商品的外观装饰，通常晶纹镀锡后再罩一层色漆可以使商品更加精美高雅。

晶纹镀锡工艺 见表7.1-63。

可在酸性镀锡或碱性镀锡液中镀1～4 μm镀锡层，在300～400℃炉中加热熔融2～10 min，缓慢冷却后在10%硫酸溶液中除去表面氧化物，然后再在同一槽中镀锡，阴极电流密度为0.2～0.4 A/dm²，时间为3～10 min，制品表面即有晶纹，随即清洗干燥涂以防护清漆。

表7.1-63 晶纹镀锡工艺

碱性镀锡		酸性镀锡	
镀液组成	工艺条件	镀液组成	工艺条件
锡酸钠	60～75 g/L	硫酸亚锡	40～55 g/L
氢氧化钠	10～15 g/L	硫酸	80～100 mL/L
酒石酸钾钠	2～5 g/L	硫酸钠	40～60 g/L
双氧水（30%）	1～2 mL/L	苯酚	8～10 g/L
温度	70～80℃	明胶	5～6 g/L
阴极电流密度	1～2 A/dm²	温度	20～35℃
阳极电流密度	1.8～3 A/dm²	阳极电流密度	1～1.5 A/dm²
电流效率	70%	阴极面积：阳极面积	1∶1
		电流效率	95%

电流分布均匀性越好，则所生成的冰花图案的阴暗相间度和立体感越差。采用局部区域进行局部骤冷的冷却方式，可以改变晶纹镀的花型。

8.2 电镀铁

镀铁是较为经济而实用的工艺，通过电镀可以得到硬而脆的镀铁层，然后经过热处理使它变软；也可以镀软而有延展性的镀层，通过渗碳、碳氮共渗或渗氮来提高它的硬度。在不太复杂的工件表面上，原则上可以镀出任何需要厚度的镀铁层。电镀的铁层纯度高，比较耐磨。它容易熔焊，也可以在此镀层上再镀其他金属镀层。

在印刷工业中铅版、铜版上镀一薄层可提高其耐磨性，



延长使用寿命。镀铁工艺可以用来制造各种模具，并且常被用于尺寸镀，即恢复被腐蚀和被磨损的各种模具、轴类部件等的尺寸，近年来镀铁箔的应用也多了起来。镀铁层可以通过渗氮、渗碳、渗硼的处理，得到不同的物性。电镀还可以获得高纯铁层，这种高纯铁层可以压延成 10 μm 厚的超薄层，或者可以加工成 25 μm 粗的超细铁丝，高纯铁镀层比低碳钢耐蚀性优异。镀铁液的种类分为氯化物、硫酸盐、氟硼酸盐、氯化物与硫酸盐的混合溶液等。

（1）硫酸亚铁镀铁

在低温条件下，硫酸亚铁溶液比较稳定，可以在室温条件下工作，溶液的腐蚀性较低，镀层的孔隙率也较低，但沉积速度慢，分散能力差，低温下所得到的镀层内应力大，用这种溶液镀出的镀层光滑，一般为浅灰色，出现麻点的趋向小。镀层的硬度在 150～300 HV 之间，伸长率在 1%～7%之间，这些都依电镀的条件不同而不同。

溶液的温度越高、pH 值越低、阴极电流密度越大，所得镀层的硬度越高。硫酸盐镀液的温度达到 65℃以上时，镀液中的二价铁离子容易被氧化成三价铁离子，而三价铁离子又迅速的生成氢氧化铁沉淀。硫酸亚铁溶液也可以在高温下工作，其沉积速度加快，但 $Fe(OH)_3$ 泥浆生成也多。

1）硫酸亚铁电镀工艺见表 7.1-64。

表 7.1-64　硫酸亚铁镀铁液组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6	7	8
硫酸亚铁铵 $[FeSO_4(NH_4)]_2SO_4 \cdot 6H_2O]$	350	385～400						
硫酸（H_2SO_4）		0.25						4.5～5.5
硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）			250	250	150～210	163	400～500	400～500
硫酸铵 $[(NH_4)_2SO_4]$			120	120		100		
硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）					125～200			
硫酸钾（K_2SO_4）							150～200	
硫酸锰（$MnSO_4$）							1～3	
草酸（$H_2C_2O_4$）							1～3	
氯化钠（NaCl）								200～230
pH 值	2.8～3.4	5.0～5.5	2.1～2.4	4.0～5.5		5～5.5	2.0～7.5	
温度/℃	25	20	60	25	25	室温	70～80	90～98
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	2	1～2.5	6～10	2	0.5～2.5	0.6～0.7	3～7	15～20

在 pH2.0 以下，阳极溶解过快，阴极效率太低，电镀件容易过腐蚀，亚铁盐也容易氧化，因而不能使用。pH2.0～2.5 时溶液透明。pH2.5～4.0 时析出 $Fe(OH)_3$ 沉淀，溶液呈泥浆状，但对几十微米厚的镀层没有影响，要镀更厚的镀层则必须过滤。这一 pH 工作区，溶液的分散能力较好，镀层的应力也较低，pH4.0～5.0 时镀层的应力最低。

高温下电镀结晶较细，析氢较少，沉积速度快。但高温下生成 Fe^{3+} 的趋向大，只能在低 pH 区工作。

溶液中添加氯化钠（钾）、硫酸锰、硫酸铵等可提高溶液的电导率，维持 pH 值，防止电解液变混，对镀层性质影响很小。

2）溶液配制

① 在水中加入少量的硫酸，然后将硫酸亚铁溶于酸化的水中。

② 将其他的药品分别溶解之后加入，搅拌均匀，加水至规定体积。

③ 加酸调 pH 值至 0.5，加入洁净的脱脂铁屑，还原24～48 h。

④ 取出铁屑，调整 pH 值至规定范围。

3）镀液中各组分的作用

① 硫酸亚铁。硫酸亚铁是主盐，是镀液中铁离子的来源。硫酸亚铁在水溶液中离解为亚铁离子和硫酸根离子：

$$FeSO_4 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$$

在阴极上：$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$

镀液中硫酸亚铁含量与镀液的温度有关。高温型的含量高，低温型含量低些，以免结晶析出。含量高，可允许较大的电流密度。

② 硫酸钾、硫酸镁和硫酸铵。它们都是导电盐，能增加溶液的电导率，降低槽电压，并改善分散能力。同时还起到同离子效应，使 Fe^{2+} 价铁不易被氧化成三价铁。

③ 硫酸锰。能提高镀液抗氧化性能，并能改善镀层外观，使镀层结晶细致、平滑。

4）工艺条件的影响

① pH 值。由于二价铁的析出电位与 H^+ 接近，溶液的 pH 值低，槽液中 H^+ 含量高，阴极上容易发生析氢副反应。同时，pH 值低会使阳极加速溶解，造成镀液中铁离子浓度过高。由于镀液中没有络合剂存在，当溶液的 pH 值大于 3.8 时，硫酸亚铁将水解沉淀。

在阴极界面附近，氢气的析出使得酸度降低，更容易产生氢氧化亚铁，造成镀层粗糙、发脆和结晶疏松，因此 pH 值要控制在 2.5～3.0 范围内。对低温镀铁液，由于所采用的电流密度甚小，阴极附近不出现显著的浓差极化，pH 值范围可以为 2.5～3.5。

② 温度。温度对镀层质量影响很明显。温度高，电流密度大，沉积速度快，且镀层硬度和脆性降低，温度低则正好相反。所以，一般的硫酸盐镀铁溶液的工作温度高达 80℃以上。这种镀铁耗能大，而且工作条件差。

③ 搅拌和阴极移动。搅拌和阴极移动能增大电流密度上限，同时可减少消除氢气泡。镀铁溶液不能用空气搅拌，因为空气搅拌会加速二价铁氧化，所以只能用机械搅拌。采用机械搅拌，要配备循环过滤机，从而保持镀液洁净。阴极移动也是可行的。

5）工艺维护

① 使用纯铁或含碳质量分数 <0.1%的钢作阳极。阳极溶解快，$S_a : S_c = 0.5 \sim 0.7$ 为宜，可用玻璃布做阳极袋。



② 不镀时取出阳极，以免消耗酸。停槽时可加一点酸，以抑制 Fe^{2+} 的氧化。

③ 控制 Fe^{3+} 含量很重要。加酸、吊铁屑可以除去过量的 Fe^{3+}，在低 pH 值下电镀也有效。

④ 有机杂质过多时，容易使镀层变脆并产生麻点，可用活性炭处理。

⑤ 重金属杂质与有机杂质的影响类似，但经常使用的溶液很少积累重金属杂质。用阴极电流密度为 0.5 A/dm² 电解可除去重金属杂质。

⑥ 为防止腐蚀，零件应带电入槽，逐步升高电流密度至正常值。在高温下工作时，溶液腐蚀性更强，要用较高的电流密度才能防止零件的腐蚀。

(2) 氯化亚铁镀铁

氯化物镀铁有沉积速度快、镀层纯度高、韧性好、均镀能力佳以及一次性可镀出较厚的镀层等优点，如厚度可达到 1 mm。若采用脉冲电源，甚至一次可达到 3 mm 厚。不对称交流－直流的低温镀铁也用此工艺，因此这一工艺是目前镀铁的主导工艺。该工艺的缺点是，由于氯化物含量高，对设备易造成腐蚀。但这一问题可以通过选择材质来解决，例如用花岗石、耐酸混凝土或玻璃钢作镀槽。

氯化亚铁镀铁分为高温和低温两种工艺。低温镀铁节省能源，具有沉积速度快、电流效率高、镀层硬度高等特点。使用不对称交流电起镀的办法，可以在 30～50℃镀出软而结合力好的底层，再过渡到直流电电镀，镀出硬度较高的镀层。这种方法应用很广泛。

氯化亚铁溶液较硫酸亚铁溶液更容易形成三价铁，对设备的腐蚀性也更大。

1) 氯化亚铁溶液镀铁工艺　氯化亚铁镀铁溶液的主要成分是氯化亚铁，其含量可以在很宽的范围内变动（120～900 g/L）。但浓度过低时，镀层的硬度和脆性都加大。浓度过高时，工作温度必须高，不镀时温度下降会产生结晶。因此，中等浓度的溶液（300～400 g/L）用得更多。

氯化亚铁镀铁液组成及工艺条件，见表 7.1-65。

表 7.1-65　氯化亚铁低温镀铁液的组成及工艺条件　　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
氯化亚铁（$FeCl_2 \cdot 4H_2O$）	300～400	300～400	350～400	400±50
氯化钠（NaCl）		10	10～20	
二氯化锰（$MnCl_2 \cdot 4H_2O$）			1～5	
硼酸（H_3BO_3）			5～8	
pH 值	1～1.5	1～1.5	1～2	1.5～2
温度/℃	30～50	30～40	30～55	20～40
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	15～25	15～20	15～30	20～30

2) 溶液的配制　镀铁溶液有三种配制方法：用氯化亚铁直接配制；用铁屑和盐酸配制；用三氯化铁还原。因为氯化亚铁贵一些，故第一种方法较少用。

① 铁屑－盐酸配制法。用此法配制镀铁溶液时，可以使用工业盐酸，但应化验确定不含有 Hg^{2+}、Pb^{2+}、Cr^{3+}、$Cr_2O_7^{2-}$、NO_3^-、SO_4^{2-} 和酚。铁屑一般用低碳钢铁屑或还原铁粉，注意不要混入 Cr、Pb、Sn、Al 等杂质，使用前要脱脂并清洗干净。

a) 先加一半盐酸，分几次加入铁屑，定时翻动，pH 控制在 0.5～1，若 pH 过高用盐酸调整。

b) 铁屑反应完后，若有结晶，用稀酸溶解，过滤溶液。

c) 放置 24 h，放入镀槽，加水至规定体积，用盐酸调 pH 值至工艺要求。

② 三氯化铁还原配制镀铁溶液。用 pH＜1 的酸化水溶解三氯化铁。用铁屑和 1:1 盐酸来还原三价铁，反应时 pH 应保持在 1 以下，分批加入，以免过热。溶液变绿即可过滤，调整 pH 和浓度后，再通电处理。

若不加铁屑和盐酸，直接通电处理也可以。通电处理时，温度要在 50℃以下，电流密度为 8～10 A/dm²，$S_a/S_c>4$，以免过热和加速氧化，并防止阳极钝化。通电初期，三价铁易水解，pH 值应低些，0.5 左右为宜，溶液转绿后 pH 可控制在 0.5～1。

3) 镀液中各成分的作用

① 氯化亚铁。氯化亚铁是主盐，在水溶液中离解：

$$FeCl_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2Cl^-$$

在阴极上

$$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$$

因此它是镀液中铁离子的供体。又因为它在镀液中含量高，Cl^- 又是强电解质，能起到很好的导电作用，所以它又是一种良好的导电介质，同时还能起阳极活化作用。所以许多氯化物镀铁配方仅用氯化亚铁一种组分。由于工艺单一，因而易于控制。

② 氯化钙。氯化钙能提高镀液的导电性，在高温条件下电镀时它又能提高镀液的沸点。

③ 氯化钠。氯化钠也能提高镀液的导电性，但用量比氯化钙少得多，加多了使镀层产生脆性。

④ 氯化锰。氯化锰能使镀层结晶细致、平滑，而且有助于一次镀层变厚的能力。

4) 工艺维护

① 经常加稀盐酸把 pH 控制在规定范围内，电镀过程中加稀酸不要靠近零件，以免影响镀层质量。

② 应经常分析调整浓度，$S_a/S_c=1.5\sim2.5$ 时浓度变化较小。Fe^{2+} 含量低时可加大阳极面积电解，Fe^{2+} 含量高时加酸化水。

③ Fe^{3+} 达 2 g/L 时即要通电处理，Fe^{3+} 达 3～5 g/L 镀层变脆、变硬，将不能电镀。槽子不用时要提高酸度，挂铁板，以抑制 Fe^{2+} 的氧化。

④ 防止带入 SO_4^{2-}，SO_4^{2-} 会使镀层发白，毛刺多而细亮，沉积速度变慢，镀层硬而脆，结合力差。SO_4^{2-} 可用氯化钡沉淀除去。

⑤ 用阳极袋防止阳极中的碳进入溶液造成毛刺、粗糙、镀不厚、结合力差等毛病，阳极要经常刷洗。碳杂质多时只能过滤。

⑥ 铜杂质会降低结合力，可挂铁板置换除去。

⑦ Cr^{6+}、NO_3^-、Hg^{2+}、Pb^{2+} 等若进入镀液较难除去，应防止带入。测量溶液的相对密度时不要在槽内进行，用酒精温度计代替水银温度计可防止 Hg^{2+}、Pb^{2+} 进入溶液。Cr^{6+} 用瓦楞阴极大电流长时间通电能部分去除，NO_3^- 靠加温能慢慢除去。

9　电镀金、银及铂

9.1　电镀金

金具有极高的化学稳定性，不被盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸或碱腐蚀。金的导电性仅次于银和铜。金的导热率为银的 70%。金有极好的延展性。由于金的化学稳定性、导电性、易焊性好，在电子工业和装饰行业用途广泛。

1) 镀金层的分类

① 按用途可分为装饰金、可焊金和耐磨金。装饰金主要用于首饰、手表、眼镜、灯饰等轻工产品，要求镀层有金壁辉煌的色泽，耐磨损，不变色；可焊金是高纯金，纯度为 99.99%，主要用于半导体和线路板的板面镀金；耐磨金是金合金，主要用于接插件、印制板插头等功能方面的需求。



② 镀金层按镀层纯度分，可分为纯金和 K 金，纯金的金含量在 99.9% 以上，K 金以 24 K 为纯金，常用 16 K（含金 66.67%）、18 K（含金 75%）、23.5 K（含金 97.92%）的金合金。

③ 按镀层厚度分为薄金和厚金，按工业上应用情况，薄金层厚度在 0.5 μm 或以下，0.5 μm 以上人们习惯认为厚金。薄金可以直接镀在镍、铜、青铜基体上，厚金需要予镀金打底。

2）镀金层的应用　镀金层主要镀在镍镀层上，镍镀层（低应力镍、光亮镍）3 ~ 5 μm，作为金、铜之间的阻挡层，主要作用是防止 Au、Cu 相互扩散，同时提高金镀层底金属硬度。底镀层的亮度和整平情况对改善薄金层亮度有明显作用。

（1）氰化镀金

1）镀金的电极反应　氰化物镀金液中主盐是氰化金钾 $KAu(CN)_2$，在溶液中，含氰络离子 $Au(CN)_2^-$ 在阴极上放电，生成金镀层。

阴极：$[Au(CN)_2]^- + e = Au + 2CN^-$

$2H^+ + 2e = H_2\uparrow$

阳极：当用金作阳极时，主要反应是电化学溶解，

$Au + 2CN^- - e = [Au(CN)_2]^-$

$2H_2O - 4e = 4H^+ + O_2\uparrow$

留在溶液中的一部分 CN^-，被初生态的氧所氧化而成为杂质，在溶液中聚集，成为污染物。

当用不溶性阳极时，阳极上析出氧气。

2）碱性氰化镀金　碱性氰化物镀金液分散能力好、镀液稳定、便于操作和维护，并且容易加入不同的合金元素，如铜、镍、钴、银、镉等产生不同色调的金合金，如：加入镍可得略带白色的金黄色；加入铜、镉可得玫瑰金色；加入银可得淡绿色的 24 K、18 K、16 K、14 K 等金镀层，控制好镀液中合金元素的浓度和工作条件，几乎可以得到所需要的各种色调的金镀层。氰化镀金的镀层孔隙率较高，耐磨及抗蚀性较差。由于镀液含氰量较高，近年来使用量已大幅减少，并且多数用于装饰性薄金，厚度通常是在 0.1 μm 左右。

① 碱性氰化物镀金工艺见表 7.1-66。

表 7.1-66　碱性氰化物镀金工艺　$g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5	6
氰化金钾 $[KAu(CN)_2]$	12	5 ~ 16	2	2	3	2
氰化钾（KCN）	90	30	8	8	8	4
磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）			16	16	16	16
磷酸氢二钾（K_2HPO_4）	15	30				
氰化镍钾 $[KNi(CN)_3]$				1.3		1
氰化铜钾 $[KCu(CN)_3]$				0.5		3.5
氰化银钾 $[KAg(CN)_2]$	0.3				0.5	0.5
碳酸钾（K_2CO_3）		30				
硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）	20					
pH 值		12	12			
温度/℃	21	60 ~ 65	60 ~ 70	60	60	66
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	0.5	0.1 ~ 0.5	0.3 ~ 0.5	0.3	0.1	0.3 ~ 0.5
阳极	铂钛网	铂钛网	不锈钢	不锈钢	不锈钢	不锈钢

② 镀液中各成分的作用

a）氰化金钾（含 Au 68.3%）。主盐，是镀层中金的来源。Au 含量太低，镀层发红，粗糙。氰化金钾质量很重要，使用时要注意选择。氰化金钾要先溶于去离子水中再加入镀液。

b）氰化钾（氰化钠）。络合剂，能使镀液稳定，电极过程正常进行。含量过低，镀液不稳定，镀层粗糙，色泽不好。

c）磷酸盐。缓冲剂，使镀液稳定，改善镀层光泽。

d）碳酸盐。导电盐，可提高镀液导电率，改善镀液分散能力。但镀液为碱性，若开缸时不加碳酸盐，长期使用的结果，空气中的 CO_2 进入镀液，也会累积碳酸盐，碳酸盐累积过多，会使镀层粗糙，产生斑点。

③ 镀液使用与维护

a）金的浓度控制着沉积速度和镀层的色泽和亮度。因为使用不溶性阳极，金盐需要及时补充。可以根据分析结果补加。

b）pH 值变化对镀层色泽影响不大，pH 可用 KOH 和 H_3PO_4 调整。

c）温度影响镀层的沉积速度和内应力，一般 60 ~ 70℃。电流密度一般控制在 0.5 A/dm^2 左右。

d）阳极。氰化物镀金可以使用金板作阳极，但由于金价昂贵和管理方面的原因，生产中已不使用可溶性金阳极。不溶性阳极可用镀铂的钛网，涂钌或钌铱的钛网，优质不锈钢如：316 不锈钢。但不锈钢阳极不适于镀厚金。

④ 镀后处理。镀金后应彻底清洗并用纯水和热纯水清洗，以消除镀层表面的残余盐类保持镀层的持久光泽。

薄金镀层需要进行防变色处理。防变色处理通常是为了封闭金镀层的孔隙，以防止由于金的底层被腐蚀，而将腐蚀产物泛到表面，导致金镀层变色。

防变色处理可借鉴防银变色处理。可进行化学钝化，电解钝化，喷（浸）或电泳有机保护膜等措施。

（2）低氰或微氰镀金

微氰镀金液中除氰化金钾（含氰 18%）外，不含游离氰化物。pH3.5 ~ 7。镀液中含有机羧酸、磷酸盐和碱金属的盐类，还可加入镍、钴、锑、铊、硒等金属离子、光亮剂或明胶、硫酸联氨、烷基化胺等有机物或金属盐类，可得到致密光亮的金或金合金镀层。

微氰镀金液按镀层厚度可分为薄金（又称水金）和厚金镀液。这两种镀液除金浓度不同外，基础液组成也不相同。微氰镀液按 pH 值可分为中性镀金液和酸性镀金液。

1）中性微氰镀金　中性纯金镀液 pH6 ~ 7，镀层具有柠



檬黄的色调。调节镀液中金浓度和镀液成分，可以镀薄金和厚金。电镀工艺见表 7.1-67。

表 7.1-67 微氰中性镀金 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
金（Cu）			0.5～2	8～12
氰化金钾［$Au(CN)_2$］	12	10		
磷酸氢二钠（NaH_2PO_4）	82	28		
磷酸二氢钾（KH_2PO_4）	70			
氰化铜钾［$NaCu(CN)_2$］		27		
亚铁氰化钾［$KFe(CN)_6$］		20		
开缸剂 SWJ－8107B/$mL \cdot L^{-1}$			600	
开缸剂 SWJ－8108B/$mL \cdot L^{-1}$				600
pH 值	6～6.5	7	6～7	7～7.5
温度/℃	60	71	60～70	45～65
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.1～0.3	0.5～1.1	0.5～1.1	0.3～1.5
过滤			连续	连续
搅拌			阴极移动	激烈
沉积速度（1 A/dm^2 下）/ $\mu m \cdot min^{-1}$				3.5

注：3 是薄金；4 是厚金，添加剂由深圳圣维健公司。

2）酸性微氰镀金

① 酸性镀金工艺，见表 7.1-68。

酸性镀金层光亮、均匀、细致，色调黄中带红。酸性镀金分为两种类型：薄金和厚金。薄金镀层包括预镀金和装饰金。预镀金要求与基体和镀金层有极好的结合力；装饰金可以是纯金，也可以是金合金，主要取决于外观的要求。

② 镀液配制。镀槽中先加入 1/2 去离子水，加入所需的柠檬酸盐、磷酸盐等，搅拌溶解。加入各种添加剂。必要时用活性炭过滤。最后加入已溶于去离子水的氰化金钾。加水到液面，调 pH、温度、试镀。商业添加剂按说明书指导开缸。

③ 各成分的作用

a）氰化金钾。主盐，含量足够可镀出光亮的结晶细致的金镀层。含量不足，电流密度范围窄，镀层显红色，粗糙，孔隙率高。

b）柠檬酸盐。具有络合、缔合和缓冲作用。浓度过高，电流效率下降，溶液易老化，浓度过低镀液分散能力差。

c）磷酸盐。缓冲剂，可使镀液稳定并改善镀层光泽。

表 7.1-68 酸性镀金工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
氰化金钾［$KAu(CN)_2$］	12～14	10～15	8～20	
金（Au）				0.5～1.5
柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）	16～48	20～30		
柠檬酸铵［$(NH_4)_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$］				
柠檬酸钾（$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$）	30～40	30～45	100～140	
乙二胺二乙酸镍		2～4		
磷酸二氢钾（KH_2PO_4）	6～10			
开缸剂/$mL \cdot L^{-1}$				600
酒石酸锑钾［$KSb(C_4H_4O_6)_3$］			0.8～1.5	
CoKEDTA			2～4	
pH 值	4.8～5.1	3.2～4.4	3～4.5	3.5～4.5
温度/℃	50～60	20～50	12～35	50～60
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.1～0.3	2～6	0.5～1	0.5～1

注：4 是预镀金（纯金）。

d）钴、镍、锑、铜、镉、银等是合金元素，可以改善镀层硬度和外观色泽，其浓度应严格控制。

④镀液工作条件对外观和性能的影响

a）pH 值。pH 变化影响镀层外观和合金元素的比例，pH 升高，镀层中合金元素（Ni、Co）含量降低，镀层内应力降低，镀层硬度降低。一般商业镀液中，含有大量导电盐和缓冲剂，在正常工作条件下，可维持 pH 基本稳定。

b）温度。温度升高，可提高电流密度上限，提高沉积速度，镀层中金含量升高，合金含量降低，镀层内应力降低，硬度降低。但温度过高，镀层色泽不均匀，镀层易发红且粗糙，温度太低镀层不亮。

c）电流密度。随着电流密度升高，镀层中金含量降低，合金含量降低，镀层内应力升高，硬度升高。电流密度太高导致镀层粗糙、孔隙率高，易有杂质金属共沉积。电流密度太低，镀层不亮，电流效率低。

d）搅拌和过滤。过滤和搅拌都有利于消除浓差极化，提高沉积速度。应使用连续过滤（2～6 次/h），过滤精度 1～5 μm，保证镀液的清洁。搅拌最好使用阴极移动或机械搅拌，不宜使用空气搅拌。

（3）无氰镀金

20 世纪 60 年代无氰镀金用于生产。有亚硫酸盐、硫代硫酸盐、卤化物等镀液，但研究最多并应用广泛的是以［$Au(SO_3)_2$］$^-$ 为络阴离子的亚硫酸盐镀液。

1）亚硫酸盐镀金工艺 见表 7.1-69。

表 7.1-69 亚硫酸盐镀金工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
金（Au）以 $AuCl_3$ 形式	10～25	5～25	20～35	5～10	10～15
亚硫酸铵［$(NH_4)_2SO_3$］	200～300	200～300		150～250	
柠檬酸钾（$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$）	80～120			100～150	80～100
亚硫酸钠（$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$）			120～150		140～180
硫酸钴（$CoSO_4 \cdot 7H_2O$）			0.5～1.0		0.5～1.0
柠檬酸铵［$(NH_4)_3C_6H_5O_7$］			70～90		
EDTA-2Na			50～70		40



续表 7.1-69

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
HEDP		70 ~ 120			
氯化钾(KCl)					60 ~ 100
酒石酸锑钾[$KSb(C_4H_4O_6)_3$]	0.05 ~ 0.15			0.05 ~ 0.10	
pH 值	8.5 ~ 9.5	7.5 ~ 10	6.5 ~ 7.5	8 ~ 9	8 ~ 10
温度/℃	45 ~ 65	20 ~ 45	室温	15 ~ 30	40 ~ 60
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.1 ~ 0.8	0.1 ~ 0.4	0.2 ~ 0.4	0.1 ~ 0.4	0.3 ~ 0.8
搅拌	阴极移动		空气搅拌		

亚硫酸镀液是络合物电解液，亚硫酸盐是络合剂。柠檬酸盐是辅助络合剂。该镀液具有较好的分散能力和覆盖能力，电流效率接近 100%，沉积速度快，镀层结晶细致光亮，孔隙率低，镀层与铜、银基体结合力好。阳极可用纯金作可溶性阳极，也可用钛基镀铂等不溶性阳极。

2）镀液配制

① 亚硫酸金盐溶液制备。先将亚硫酸铵用热去离子水溶解；然后将三氯化金用 5 倍去离子水溶解，以 40% KOH 溶液缓慢中和（温度低于 25℃）至 pH7，得血红色透明液。在不断搅拌下，将此液倒入亚硫酸铵水溶液中，得淡黄色透明液。加热 70 ~ 80℃，并不断搅拌，得无色透明液。

② HEDP（1-羟基乙叉-1，1 二磷酸）材料，加入 2 mL 30% H_2O_2 后，用 50% KOH 中和至 pH 等于 7，加入到上述溶液中。

③ 将其他成分用去离子水溶解后加入，调 pH 值，加水至容积，调节温度试镀。

3）镀液使用与维护

① 主盐是以三氯化金，亚硫酸金钠（钾、铵）形式提供。金浓度过低沉积速度过低，一般维持金 10 g/L 左右。金的补充可直接加入已溶于水（pH9 左右）的亚硫酸金盐（钾、钠、铵），但亚硫酸金铵（钾）易潮解，需注意保存，防止变质。

② 亚硫酸钠（钾、铵）是络合剂，游离的亚硫酸根遇空气会被氧化成硫酸根，故需经常补充。亚硫酸盐浓度过低，镀层粗糙、发暗；亚硫酸盐浓度过高电流效率降低，阴极易析氢。

③ 温度。温度升高有利于扩大电流密度范围，提高沉积速度。温度太高，镀液稳定性降低。

④ 镀液的稳定性。亚硫酸金钾在 pH > 8.5 时，稳定，pH < 8.5，$Au(SO_3)_2^{3-}$ 会分解，产生 Au 和 SO_4^{2-}。镀液使用过程中，由于控制不当，如：亚硫酸盐浓度太低，pH 太低，温度太高，酸根及盐类杂质的带入，致使镀液由透明淡（棕）黄色变成红色（由浅红到紫红）。可在 40 ~ 50℃下，活性炭处理，然后 KOH 调 pH11 ~ 12，再用柠檬酸调回，使镀液恢复原色，再过滤后便可正常使用。镀液中 Cl^- 是污染，它会促使一些杂质进入镀液而影响金镀层性能。

几种镀金工艺参数的比较见表 7.1-70。

表 7.1-70 几种镀金工艺参数的比较

参数	碱性氰化物	酸性微氰	中性微氰	亚硫酸盐
金浓度/$g \cdot L^{-1}$	12	8	12	10
pH 值	8.5 ~ 12.5	3.5 ~ 5.0	5.5 ~ 7.5	9.0 ~ 10.0
温度/℃	25 ~ 60	20 ~ 40	45 ~ 65	45 ~ 65
最佳阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.8	1.1	0.8	0.33
阴极电流效率/%	100	25 ~ 35	95	100
沉积速度/$\mu m \cdot min^{-1}$	0.51	0.44	0.49	0.20

9.2 电镀银

银与银合金镀层具有优良的导电性、低接触电阻和焊接性，并有很强的反光能力和装饰性。作为功能性镀层，广泛用于连接器接点，半导体引线框架。作为装饰性镀层，广泛用于餐具、乐器、首饰等。

镀银层与空气中硫作用，极易生成氧化银和黑色硫化银，就是与塑料、橡胶等含硫物接触，也要发黑，空气中氧有助于发黑。镀银层变色严重影响零部件外观，影响镀层焊接性和电性能，防银变色工艺的研究和实践成为未曾间断的课题。

镀银溶液直至今日仍是以氰化物镀银为主，氰化镀银层镀层细致、洁白，镀液分散能力和深镀能力好，工艺稳定性好，但氰化物含量高。对非氰镀银工艺国内外都进行了大量的实验研究工作，但目前少见商品供应。非氰镀银由于其镀层外观不如氰化银细致，维护不如氰化银方便，原材料供应不够顺畅，一直进展缓慢。

银合金镀层用于改善镀银层性能，满足功能性需求。由于银在空气中易变色和在潮湿环境中银会缓慢生长晶须，导致电器设备短路，影响设备可靠性。银原子通过表面扩散沿绝缘材料表面滑移，因而限制了银镀层在线路板上的应用。银合金有利于这些问题的解决。

（1）氰化镀银

1）氰化物镀银工艺　在镀银生产中，氰化物镀银一直占主导地位。氰化镀银的发展在于 20 世纪 70 年代将光亮剂引入镀银液，从镀液中直接镀出光亮银层，省去抛光工序，提高了效率并节约了大量的银。光亮镀银已成为氰化镀银的主流。氰化物镀银工艺见表 7.1-71。

2）电极反应　阴极：银氰络离子在阴极上直接还原

$$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$$

阳极：用可溶性银阳极

$$Ag + 2CN^- = Ag(CN_2)^- + e$$

用不溶性阳极时，$4OH^- = 2H_2O + O_2\uparrow + 4e$

3）镀液配制　以氰化银钾配制。

① 在洗净的镀槽中放入 2/3 体积的去离子水，加入计量的氰化钾，开启过滤机，用炭芯过滤 1 ~ 2 h。

② 加入计量的事先溶于去离子水中的氰化银钾（含 Ag 质量分数 54.2%），搅拌。

③ 加入添加剂，搅拌均匀。加水至体积。试镀。

4）镀液中主要成分的作用



表 7.1-71 氰化物镀银工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
银（以氰化银钾形式）(Ag)			30	1~2	
硝酸银（$AgNO_3$）		55~65			
氯化银（AgCl）	55~65				
氰化银（AgCN）					50~100
氰化钾（$KCN_{游}$）	70~75	70~90	90~150	80~100	45~120
酒石酸钾钠（$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）	30~40				
1，4丁炔二醇（$C_4H_6O_2$）	0.5				
2-巯基苯并噻唑（$C_7H_5NS_2$）	0.5				
碳酸钾（K_2CO_3）					15~25
氢氧化钾（KOH）					4~10
光亮剂 A			20~30		
光亮剂 B			10~15		
光亮剂 TO-1		30			
光亮剂 TO-2		15			
pH 值			12~13		
温度/℃	15~35	5~25	18~30	18~30	28~45
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1~2	0.6~1.5	0.5~1.5	0.6~1.5	0.35~3.5
过滤	需要	需要	需要		
阴极移动			需要	需要	需要
阳极	电解银板	电解银板	电解银板	电解银板	电解银板
沉积速度/$\mu m \cdot min^{-1}$			0.65~1.5		
镀层硬度 HV			80~120		
镀层中 Ag 质量分数/%			99.9		

注：1号光亮镀银；2号光亮镀银 上海复旦电容器厂等研制；3号光亮镀银 添加剂由乐思公司、金迪公司、浩金公司等；4号为预镀银；5号为快速镀银，可换向。

① 银是镀液中的主盐，在镀液中是以银氰络离子形式存在。银的来源可能由 $AgNO_3$，AgCl，AgCN，$KAg(CN)_2$，但 $AgNO_3$ 和 AgCl 最好转化为 AgCN 或 $KAg(CN)_2$ 再加入镀液。镀液中银维持在 20~40 g/L。银浓度太高，镀层结晶粗糙，色泽发黄；银浓度太低，电流密度范围变窄，沉积速度降低。

② 氰化钾是络合剂，除与银络合外，一定量的游离氰化钾对镀液的稳定、阳极正常溶解有利，对镀液分散能力有利。一般配方中的数据多指游离 KCN，它的浓度太高，镀液沉积速度缓慢；浓度太低，镀层易发黄，银阳极易钝化，沉积速度缓慢。

③ 氢氧化钾、碳酸钾，可提高镀液的导电能力，有助于镀液的分散能力和改善镀层的亮度。氰化镀银是碱性镀液，日久天长空气中的 CO_2 会溶于其中，生成 K_2CO_3；KOH 也会与空气中 CO_2 生成 K_2CO_3。K_2CO_3 的累积超过 110 g/L 时，将导致阳极钝化，镀层粗糙。处理过量的 K_2CO_3 可用氰化钡去除：$Ba(CN)_2 + K_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2KCN$

④ 酒石酸钾钠可降低阳极极化，防止阳极钝化，促进银阳极溶解。

⑤ 光亮剂：加入光亮剂可以得到全光亮镀层，并扩大电流密度范围，但对不同用途的银镀层，需要选择合适的光亮剂。

非金属光亮剂多含硫，如：二硫化碳衍生物，2-巯基苯并噻唑，硫醇类等。这类光亮剂可以得到色泽洁白的银镀层但寿命不够长，加入镀液中如果不及时使用，它也会分解。金属类光亮剂，如：锑、硒、碲、钴、镍等，可以改善镀层亮度并提高镀层硬度，更适于镀硬银。

5）工艺条件的影响

① 温度。光亮氰化镀银操作温度 20~30℃为宜。低于 20℃沉积速度太慢，添加剂也不能充分发挥作用，应给镀液加温；高于 30℃添加剂消耗过多，镀层易粗糙。

② 电流密度。最佳电流密度范围与银的浓度，游离 KCN 浓度和光亮剂品种有关，电流密度太低，沉积速度太慢，镀层光泽也受影响，电流密度太高，镀层粗糙，甚至呈海绵状。

③ 过滤和搅拌。为了得到结晶细致，色泽洁白的银镀层，镀液连续过滤和阴极移动是不可缺少的。

6）镀银前的准备

① 底层的选择。装饰镀银一般以光亮镍为底层，底层厚 2~4 μm，镍镀层起阻挡层的作用，防止铜、银相互扩散，也提高了银镀层的硬度。工程镀银以低应力镍为底层为佳。

② 预镀银。为防止出现置换银影响镀层与基体结合力，镀银前一定要预镀银，预镀银解决了银与基体的结合力，并且保护了镀银液免受污染。工件从预镀溶液出来可以直接进入镀银液。为使第一层银的色泽洁白，预镀应该用活性炭芯连续过滤，并经常分析维护保持其最佳使用状态。预镀银工



艺见表 7.1-71 的 4 号。预镀银以优质不锈钢为阳极，时间 0.5~1 min，以出现一层洁白银镀层为基础，不可电镀时间过长。其他预镀方法如汞齐化、浸银，其使用效果和大量生产可靠程度均不如预镀银。

(2) 无氰镀银

氰化物镀银镀层结晶细致，镀液分散能力好，镀液稳定性好，便于操作和维护。但氰化物剧毒，不利于环保和操作人员身体健康。非氰镀银一直是人们研究的课题。20 世纪 70 年代出现了无氰镀银工艺，并已有用于生产，如：NS 镀银、烟酸镀银、咪唑－磺基水杨酸镀银、硫代硫酸盐镀银、亚硫酸盐镀银、硫氰酸盐镀银等，有些工艺依然坚持到现在。但与氰化镀银比较，无氰镀银有其不足之处，还不够成熟，在工业生产的普及方面进展不大。

典型的无氰镀银工艺见表 7.1-72，其中 NS 镀银、烟酸镀银等在生产中都有应用。

(3) 镀银层后处理及防银变色

1) 镀银后处理　工序：镀银→水洗→纯水洗→热纯水洗→防变色处理→烘干。

2) 防银变色处理　银镀层遇到空气中的硫化物、氯化物或受到光线的照射，很容易生成硫化银、氯化银、氧化银等，使表面颜色逐渐变黄，甚至变黑。为了防止银层变色，在生产上常采用镀银层钝化工艺。通常有以下几种方法：化学钝化、电化学钝化、浸防银变色剂、电镀贵金属、浸有机保护膜等。

① 化学钝化。镀银后的镀件经彻底水洗后，应立即进行铬酸处理。

铬酸处理。铬酐 (CrO_3) 80~85 g/L，氯化钠 (NaCl) 15~20 g/L，温度室温，时间 5~15 s。铬酸处理后，银镀层表面生成较疏松的黄色的薄膜。

脱膜工艺。氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$) 300~500 mL/L，温度室温，时间 20~30 s。

出光。硝酸 (HNO_3) 或盐酸 (HCl) 质量分数 5%~10%，温度室温，时间 5~20 s。

表 7.1-72　无氰镀银工艺　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	NS 镀银	烟酸镀银	咪唑-磺基水杨酸镀银	亚硫酸盐镀银	硫代硫酸盐镀银
硝酸银 ($AgNO_3$)	45~55	55	20~30	60~70	40~50
硫酸铵 ($(NH_4)_2SO_4$)	100~120				
亚氨基二磺酸铵 (NS)	120~150				
柠檬酸铵 ($(NH_4)_3C_6H_5O_7$)	1~5				
烟酸 ($C_6H_5O_2N$)		50			2
碳酸钾 (K_2CO_3)		55			
醋酸铵 (NH_4CH_3COO)		35			
氢氧化钾 (KOH)		30~35			
氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$)		54			
咪唑 ($C_3H_4N_2$)			130~150		
磺基水杨酸 ($C_7H_6O_6S_2$)			130~150		
醋酸钾 (KCH_3COO)			40~60		
亚硫酸钠 (Na_2SO_3)				220~260	
磷酸二氢钠 ($NH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)				30~40	
柠檬酸钠 ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)				30~40	
硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$)					250~360
焦亚硫酸钾 ($K_2S_2O_5$)					45~50
聚乙烯亚胺 (M 3 000~4 000)					0.1
pH 值	8.2~8.8	9~9.5	7.5~8.5	6.4~6.7	7
温度/℃	15~35	室温	室温	20~35	10~35
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.2~0.5	0.2~0.6	0.1~0.3	0.2~0.4	0.2~0.6

镀银层经以上工序后，进行化学钝化，才能取得较好效果。化学钝化工艺见表 7.1-73。

表 7.1-73　镀银层化学钝化工艺　$g \cdot L^{-1}$

钝化液组成及工艺条件	1	2	3	4
铬酸钾 (K_2CrO_4)	20			
碳酸钾 (K_2CO_3)	40			
碘化钾 (KI)		2		
1－苯基－5 巯基四氮唑		0.5	0.1~0.2	2

续表 7.1-73

钝化液组成及工艺条件	1	2	3	4
苯并三氮唑 (BTA)		3	0.1~0.2	2~5
氰化钾 (KCN)	2			
pH 值	10.5	5~6		
温度/℃	室温	20~40	90~100	室温
时间/min	1~2	2~5	0.5~1	2~2.5



化学钝化这层膜很薄，对接触电阻影响不大，防变色能力不强。可以接着进行电化学钝化。

② 电化学钝化。电化学钝化可在化学钝化后进行，也可以在镀银后直接进行。将银镀层作为阴极，阳极用不锈钢，通过电解处理，使银层表面生成较为紧密的钝化膜。这层钝化膜抗变色能力高于化学钝化膜。如果用化学钝化加电解钝化效果更佳。

电解钝化工艺见表7.1-74。

表7.1-74 镀银层电解钝化工艺 $g\cdot L^{-1}$

钝化液组成及工艺条件	1	2	3
铬酐（CrO_3）	40		
碳酸铵［$(NH_4)_2CO_3$］	60		
铬酸钾（K_2CrO_4）		6~8	
碳酸钾（K_2CO_3）		8~10	
重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）			30
氢氧化铝［$Al(OH)_3$］			0.5~0.8
明胶			2.5
pH值	8~9	12	
温度/℃	室温	室温	室温
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	4	2~5	0.1
时间/min	5~10	3~5	2~10

③ 涂（浸）电接触保护剂。商品名称DJB823，将保护剂溶于有机溶剂中，在一定温度下，浸1~2 min，对表面有保护作用，对电接触有润滑作用。但施工时一定要注意安全，防止明火。

④ 电镀贵金属。如金、铑、钯、钯镍（80%），等，厚度0.1~0.2 μm，用于要求很高的电子零件，如果是高频元件，必须满足高频电气要求。

⑤ 有机保护膜。有机保护膜厚度一般在5 μm以上，虽然保护效果较好，但影响表面接触电阻，不适合电子零件。

可以浸（喷）丙烯酸型或有机硅型的透明保护漆，或阴极电泳丙烯酸型电泳漆。对有机保护膜的要求主要是涂层致密性好，透明度好，漆膜硬度不小于4H，并且与基体结合力好。

9.3 电镀铂

铂镀层白色，化学稳定性极高，在高温下也不氧化，铂镀层硬度高，电阻小，可钎焊。铂可镀在铜、镍、铬、钛等镀层或基体上。钛网镀铂常用于不溶性阳极。电子工业上小型精密元器件镀铂可用以替代昂贵的铂制品。

镀铂液有酸性和碱性两种，使用不溶性阳极。电镀铂工艺见表7.1-75。

表7.1-75 电镀铂工艺 $g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
铂(以［$(NH_3)_2Pt(NO_2)_2$］$\cdot 2H_2O$形式)	10		
硝酸铵（NH_4NO_3）	100		
氢氧化铵（$NH_3\cdot H_2O$）	40~50		
亚磷酸钠（$NaNO_2$）	10		
铂（以K_2PtCl_4形式）		4	
EDTA		80	
铂酸钠［$Na_2Pt(OH)_6\cdot 2H_2O$］			6~23
氢氧化钠（NaOH）			5.6
草酸钠（$NaCH_3COO$）			5.6
硫酸钠（Na_2SO_4）			34
pH值	7~9	3~4	
温度/℃	95	常温	65~80
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	1~3.5	1	0.3~1.6

10 合金电沉积概述

10.1 金属共沉积的条件

由于金属共沉积需要考虑两种或两种以上金属电沉积的规律，所以对金属共沉积理论和规律的研究更加困难。目前，人们对金属共沉积的理论研究的较少，多数研究者仅能在实验结果的基础上进行综合分析和作定性的解释，而定量的规律和理论就更不完善了。

金属共沉积的研究和应用，目前仅限于二元合金和少数三元合金方面。下面重点讨论二元合金共沉积的条件。

1）合金中两种金属至少有一种金属能单独从水溶液沉积出来。有些金属如钨、钼等，虽然不能单独从水溶液中沉积出来，但可与另一金属如铁、钴、镍等同时从水溶液中实现共沉积。

2）金属共沉积的基本条件是两种金属的析出电位要十分接近或相等。即

$$E_{析} = E_{平} + \eta$$

$$E_{析} = E^0 + (RT/zF)\ln\alpha + \eta$$

欲使两种金属离子在阴极上共沉积，它们的析出电位必须相等，即

$$E_{析1} = E_{析2}$$

$$E_{析1} = E_1^0 + (RT/z_1 F)\ln\alpha_1 + \eta_1$$

$$E_{析2} = E_2^0 + (RT/z_2 F)\ln\alpha_2 + \eta_2$$

在金属共沉积体系中，合金中个别金属的极化值是无法测出来的，也不能通过理论计算得到。因此，以上关系式的实际应用价值并不大。

从电化学顺序表中金属的标准电位来看，仅有少数金属可以从简单盐溶液中预测出金属共沉积的可能性。例如铅（-1.26 V）与锡（-1.36 V），镍（-0.25 V）与钴（-0.277 V），铜（0.34 V）与铋（0.32 V）等，它们的标准电极电位比较接近，通常可以从它们的简单盐水溶液中共沉积。

一般金属的析出电位与标准电极电位具有较大的差别，而且影响的因素比较多，如离子的络合状态、过电位以及金属离子放电时的相互影响等。因此，仅从标准电极电位来预测金属共沉积是有很大局限性的。

10.2 实现金属共沉积的措施

为了实现金属共沉积，通常可以采用以下措施。

1）改变金属离子的浓度　若金属的平衡电位相差不大，则可通过改变金属离子浓度（或活度），降低电极电位比较正的金属离子的浓度，使其电位负移；或者增大电位比较负的金属离子的浓度，使它的电位正移，从而使金属的析出电位互相接近或相等，从而达到金属共沉积的目的。金属离子的平均活度每增加或减少10倍，其平衡电位分别正移或负移29 mV，这种改变是非常有限的。

多数金属离子的平衡电位相差比较大，若采用改变金属



离子浓度的措施来实现金属共沉积，显然不可能。因为金属离子浓度即使变化100倍，其平衡电位仅能移动58 mV。

2）在电镀液中加入络合剂　通常在电镀液中加入适宜的络合剂，使金属离子的析出电位互相接近，而得到共沉积，这是非常有效的方法。它不仅可使金属离子的平衡电位向负方移动，还能增加阴极极化。

金属离子在含有络合剂的溶液中，所形成络合离子的电离度都比较小。络合离子在溶液中的稳定性，决定于不稳定常数的大小，不稳定常数越小，络合离子电离成简单离子的程度愈小，则溶液中简单离子的浓度也越小。

溶液中简单离子的浓度取决于 $K_{不稳}$ 的大小和络离子的浓度以及络合剂的游离量。当采用络合能力比较低的络合剂时，其不稳定常数 $K_{不稳}$ 较大，此时可能仍以简单离子在阴极上放电，但简单离子的有效浓度会大大降低，并随络合离子的电离度和络合剂的游离量而变化。

通常在不稳定常数比较小（如 $K_{不稳}=10^{-8}\sim10^{-30}$）的络合物溶液中，简单离子的浓度是很低的，而且可能存在的时间很短，一般不超过 $10^{-8}\sim10^{-30}$ s。因此，可以认为简单金属离子放电的可能性极小，而主要是络合离子在阴极上放电。

另外，由于金属离子在络合物溶液中形成了稳定的络合离子，使阴极上析出的活化能提高了，于是就需要更高的能量才能在阴极上还原，所以阴极极化也增加，这样才可能使两种金属离子的析出电势接近或相等，以达到共沉积的目的。

3）在电镀液中加入添加剂　在镀液中加入适宜的添加剂，它一般对金属的平衡电位影响很小，但对金属的极化往往有较大的影响。由于添加剂在阴极表面可能被吸附或形成表面络合物，所以对阴极反应常具有明显的阻化作用。添加剂在阴极表面的阻化作用常具有一定的选择性。一种添加剂可能对几种金属的电沉积起作用，而对另一些金属的电沉积则无效果。例如，在含有铜和铅离子的电解液中，添加明胶可实现铜和铅形成合金的共沉积。因此，在电镀液中加入适宜的添加剂，也是实现共沉积的有效方法之一。

10.3　金属共沉积的特点和影响因素

两种金属在阴极上共沉积时，总是存在着一定的相互作用和影响。同时由于电极材料的性质、电极表面状态的变化、零电荷电位和双电层结构的改变等，都可能引起双电层中金属离子浓度的变化。

（1）电极材料性质的影响

电极材料的性质对阴极上金属离子放电和氢析出的反应，可能发生两方面的影响。

1）形成合金时的去极化作用（即极化减小的倾向）去极化作用时金属离子还原过程变的容易，使平衡电位向正方向移动。

由金属形成的合金多属于固溶体。金属离子从还原到进入晶格作有规律的排列，要放出部分能量，于是能量聚集在阴极表面，使局部能量升高，它能改变电极的表面状态，使电极电位升高，导致电位较负的金属向电位较正的方向变化，即发生了极化减小的作用（去极化作用），结果使得电位较负的金属变的得容易析出。因此，一些不能单独沉积的金属可与铁族金属离子共沉积，成为可能。

2）形成合金时的极化作用　常常由于基体金属阻抑电化学反应的进行，可能促使电极电位升高（极化增加）。对于不同的金属电极来说，在各部位上进行的电化学反应速度是有很大差别的，这与基体金属和还原离子的本性有关。在电极上还原迟缓的原因可能来自两个方面：①电化学反应迟缓使极化增大；②电极表面吸附了外来质点，如氧化物和表面活性剂等，使放电增加了困难，这种现象叫钝化极化。由于基体金属的极化和钝化特性，就会改变电极的表面状态，可使晶体在基体上的形成功增大，因而会影响合金的沉积速度。研究镍钼合金电沉积时，发现随着合金沉积层中钼含量的增加，合金变的越来越容易钝化。

（2）双电层结构的影响

当金属共沉积形成合金时，由于双电层中离子浓度和双电层结构的改变，离子的还原速度也将发生变化。在合金电镀中，由于多种金属离子存在，双电层中原来单一的金属离子被另一些金属离子取代一部分，故双电层中每种离子的浓度将小于单独还原时的浓度。一般认为：二元合金中两种金属离子在双电层中浓度分布，不但与它们在溶液内部的浓度有关，而且还和离子的大小、电荷的多少、离子的迁移速度、离子在溶液中的状态以及表面活性物质的吸附有着密切的关系。

（3）金属离子在溶液中存在状态的影响

当金属离子在溶液中共沉积时，由于另一种离子的存在，会使某种放电离子在溶液中所处的状态发生变化，也可能形成新的离子形式。例如：可能形成多核络合离子或缔合离子，将使金属离子的还原速度受到影响。在含有络合剂和添加剂的镀液中影响因素更为复杂。

为了掌握金属共沉积时所发生的一系列电化学变化，必须研究合金电沉积时的动力学问题。目前最广泛采用的方法是测定阴极极化曲线，它能更集中地反映各种合金的沉积规律。

10.4　金属共沉积的类型

根据合金电沉积的动力学特征以及电镀液组成和工艺条件，可将合金电沉积分为以下五种类型。

（1）正常共沉积

这类共沉积的特点，总是电位较正的金属优先沉积。依据各组分金属在对应溶液中的平衡电极电位，可定性的推断出在合金镀层中各金属的含量。正常共沉积又可分为三种

1）正则共沉积　这种金属共沉积的特点是受扩散控制。合金镀层中电位较正金属的含量，随阴极扩散层中金属离子总含量增多而提高。电镀工艺条件对沉积层组成的影响，可由电镀液在阴极镀层中金属离子的浓度来预测，并可用扩散定律来估计。因此，提高电镀液中金属离子的总含量、减小阴极电流密度、提高电镀液的温度或增加搅拌等，能增加阴极扩散层中金属离子浓度的措施，都能使合金镀层中电位较正金属的含量增加。简单金属盐电镀液一般属于正则共沉积。例如：镍钴、铜铋和铅锡合金从简单金属盐溶液中实现的共沉积，就属于此类。有的络合物电解液也能得到此类共沉积。

2）非正则共沉积　这类共沉积的特点，主要是受阴极电位控制，即阴极电位决定了沉积合金组成。电镀工艺条件对合金沉积层组成的影响比正则共沉积小得多。有的电镀液组成对合金沉积层各组分的影响遵守扩散理论；而另一些却不遵守扩散理论。络合物电镀液，特别是络合物浓度对某一组分金属的平衡电极电位有显著影响的电镀液，多属于此类共沉积。例如：铜和锌在氰化物电镀液中的共沉积。

3）平衡共沉积　平衡共沉积的特点是在低电流密度下（阴极极化非常小时），合金沉积层中各组分金属比等于电镀液中各金属离子浓度比。当将各组分金属浸入含有各组分金属离子的电镀液中时，它们的平衡电极电位最终会变的相等。在此类电镀液中以低电流密度电解（即阴极极化很小）时发生的共沉积，即称为平衡共沉积。例如：在酸性镀液中沉积铜铋合金和铅锡合金等属于此类。

（2）非正常共沉积



非正常共沉积又分为异常共沉积和诱导共沉积。这两种共沉积现在较难用基本理论预测。

1）异常共沉积 异常共沉积的特点是电极电位较负的金属反而优先沉积。对于给定的电镀液，只有在某种浓度和某些特定条件下才出现异常共沉积，当条件有了改变，就不一定出现异常共沉积。锌与铁族金属形成的合金或者铁族金属之间形成的合金，多属于此类共沉积，例如：锌铁、锌镍、锌钴、镍钴、铁钴和铁镍合金等。

2）诱导共沉积 从含有钛、钼和钨等金属的水溶液中是不可能沉积出纯金属镀层的，但可与铁族金属形成合金时，就能共沉积出来，这类沉积就称为诱导共沉积。诱导共沉积与其他类型的共沉积相比，则更难推测出电解液中金属组分和工艺条件的影响。通常把能够促使难沉积金属共沉积的铁族金属称为诱导金属。诱导共沉积的合金有：镍钼、钴钼、镍钨、钴钨和铁钨等。

10.5 合金镀层的分类

根据合金镀层的特性和应用，可分为以下几类。

1）防护性合金镀层 这类合金镀层具有良好的耐蚀性，对于钢铁具有良好的防护性能。例如：锌镍合金、锌铁合金、锌钴合金和锡锌合金等。

2）装饰性合金镀层 这类合金镀层以装饰为主要目的，也具有一定的防护性。例如：铜锌合金、铜锡合金、铜锡锌合金、锡镍合金、锡钴合金和镍铁合金等。

3）功能性合金镀层 这类合金镀层具有一些特殊功能特性，如良好的焊接性、磁性、导电性、韧性和耐磨性等。例如：锡铅合金、铁镍合金、镍铁合金、镍钴合金和锡钴合金等。

11 电镀锌基合金

锌合金一般指以锌为主要成分，并含有少量其他金属的合金而言。目前应用比较多的是锌和铁族金属形成的二元合金，即锌镍、锌钴和锌铁合金，由于铁族金属的原子结构和性质很相近，它们与锌形成合金的共沉积特性也很相似。从金属的电极电位来看，铁族金属的电极电位比锌正的多，但在共沉积时，锌比铁族金属容易沉积而优先沉积，这种共沉积称谓“异常共沉积”。另外，还有锡锌和锌锰等，也都有良好的防护性能。锌合金对钢铁基体来说，属于阳极性镀层，对钢铁具有电化学保护作用。锌合金镀层与锌镀层相比具有更高的耐蚀性，并有良好的防护性/价格比值。其中以锌镍合金研究的较多，应用较广。

为了进一步提高锌合金镀层耐蚀性、耐磨性和装饰性等，往往还要对合金镀层进行铬酸盐钝化处理，经过钝化处理的锌合金，可进一步提高其耐蚀性。

11.1 电镀锌镍合金

锌镍合金是一种优良防护性镀层，适合于在恶劣的工业大气和严酷的海洋环境中使用。含镍质量分数 7%～9% 的锌镍合金耐蚀性是锌镀层的3倍以上；含镍质量分数 13%左右的锌镍合金是锌镀层的5倍以上。特别是经 200～250℃加热后，其钝化膜仍能保持良好的耐蚀性。由于锌镍合金具有高耐蚀、低氢脆性、焊接性和可机械加工性等优良特性，已引起人们的高度重视，其应用范围也越来越广泛。锌镍合金镀层的熔点比较高（750～800℃），其耐高温性又好，适用于汽车发动机零部件；氢脆性很小，适合于高强钢上电镀，可作为良好的代镉镀层，多用于军品。

锌镍合金镀液主要分为两种类型：一种是弱酸性镀液；首先使用的是氯化铵型，以后是氯化钾型，pH 值多在 4～5，该镀液成分简单，电流效率高，一般在 95%以上，镀液稳定，容易操作。另一种是碱性锌酸盐镀液；其主要优点：镀液的分散能力好，在宽阔电流密度范围内镀层成分和厚度比例较均匀，对设备和工件腐蚀性小，工艺操作容易，工艺稳定，成本较低等。

（1）碱性锌酸盐电镀锌镍合金

1）碱性电镀锌镍合金工艺及各成分的作用

① 合金镀液组成及工艺条件。其主要工艺见表 7.1-76。

表 7.1-76 碱性锌镍合金镀液组成及工艺条件

g·L⁻¹

组成及工艺条件	1	2	3	4
氧化锌（ZnO）	8～12	6～8	8～14	10～15
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）	10～14		8～12	8～16
氢氧化钠（NaOH）	100～140	80～100	80～120	80～150
乙二胺［$C_2H_4(NH)_2$］	20～30			少量
三乙醇胺［$N(C_2H_5O)_3$］	30～50			20～60
镍络合物/$mL \cdot L^{-1}$	ZQ20～40	8～12	NZ-918 40～60	
香草醛		0.1～0.2		
添加剂/$mL \cdot L^{-1}$	ZQ－1① 8～14	ZN－11② 0.5～1.0	NZ-918③ 8～12	少许
氨水/$mL \cdot L^{-1}$				15
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1～5	0.5～4	0.5～6	4～10
工作温度/℃	15～35	20～40	10～35	室温
阳极	锌和铁板	锌和镍板	不锈钢	不锈钢
镀层含镍量/%	13左右	7～9	8～10	12～14

① 哈尔滨工业大学生产。
② 厦门大学生产。
③ 材料保护研究所生产。

② 主盐的作用及影响。氧化锌和镍盐是镀液中金属离子的来源，也可采用氯化锌和硫酸锌等盐类。镍盐可选用氯化镍、硫酸镍和碳酸镍等。镀液中 Zn^{2+}/Ni^{2+} 含量比对镀层外观影响不大，但对镀层中含镍量影响较大。

③ 氢氧化钠的作用。在镀液中，氢氧化钠主要对锌起络合剂作用和改善电解液的导电性，还有利于阳极的均匀溶解。氢氧化钠含量不足时，会出现氢氧化锌沉淀和阳极钝化。若氢氧化钠含量过高时，将会加速锌阳极的自溶解。

④ 镍的络合剂。镍离子在碱性溶液中会生成氢氧化镍沉淀，为了防止沉淀生成，电镀液中必须加入镍的络合剂，使成为镍络合离子。常用的络合剂有柠檬酸盐、酒石酸盐、葡萄糖酸盐和多元醇以及有机胺等。氨水对镍离子和锌离子有较强的络合作用。

⑤ 三乙醇胺。可与锌离子和镍离子都能形成络合离子，与锌络合的不稳定常数比较大；而与镍络合的不稳定常数比较小；这说明三乙醇胺与镍形成的络合离子更为稳定，并提高了阴极极化，也有利于镀液维护和改善镀层外观质量。

⑥ 添加剂。对镀层具有细化结晶、整平和光亮作用。通常使用的有芳香醛、有机胺以及有机胺和环氧氯丙烷的缩合物等。一般和碱性镀锌应用的光亮剂相类似。

⑦ 电流密度的影响。电流密度在 1～5 A/dm^2 之间，可以得到良好的镀层外观。一般随电流密度增加，镀层中含镍量在开始阶段有所上升，但很快就稳定在含镍质量分数 13%左右。

2）碱性锌镍合金镀液的配制及维护

① 将计算量的氧化锌溶于约 1/3～1/2 槽液体积的水中，调成糊状。



② 将氢氧化钠加入到氧化锌的糊液中，边加边搅拌，至溶液澄清透明。

③ 将乙二胺加到②液中，搅拌均匀。

④ 将三乙醇胺溶于少量水中，按量称取硫酸镍加到三乙醇胺水溶液中，加热搅拌，使镍盐全部溶解；将④溶液在不断搅拌的条件下加到③液中，搅拌均匀。

⑤ 加入添加剂 ZQ，搅拌均匀，并加水至规定体积，然后电解数小时，即可试镀。

3）碱性锌镍合金镀层特性

① 镀层的外观及硬度。在工艺范围内，电流密度一般在 0.5～10 A/dm^2 范围内，都可得到细致、平整、光亮的镀层，其硬度为 220～270HV。合金中随镍含量升高，硬度增加。

② 镀层的晶体结构。通过 X 射线衍射分析，合金中成分变化，对晶体相结构影响较大。镀层中含镍质量分数 10.6%～19%的相结构为单一 γ 相组成，且表现出很强的择优取向。镀层的 γ 相结构，其组成为 $NiZn_3$ 或 Ni_5Zn_{21}，是金属间化合物，具有最高的热力学稳定性。

③ 镀层的耐蚀性。锌镍合金镀层随镍含量的增加，其耐蚀性升高，质量分数 13%左右时耐蚀性最高，若镍含量继续增加，则耐蚀性下降。合金镀层还具有良好的耐高温腐蚀性，经过 120℃热处理后，仍具有很好的耐蚀性。

（2）弱酸性氯化物电镀锌镍合金

弱酸性氯化物电镀锌镍合金的主要优点：电流效率高，通常在 95%以上，沉积速度快，对钢铁基体氢脆性小，污水处理比较简单，容易得到高镍质量分数（13%左右）的合金镀层。特别适用于弹簧件、压铸件和高强钢等部件上进行电镀。

1）镀液组成及工艺条件见表 7.1-77。

表 7.1-77　氯化物电镀锌镍合金工艺　　$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺条件	氯化铵型	氯化钾型		氯化钠型
氯化锌（$ZnCl_2$）	65～70	70～80	75～80	50
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）	120～130	100～120	75～85	50～100
氯化铵（NH_4Cl）	200～240	30～40	50～60	
氯化钾（KCl）		190～210	200～220	
氯化钠（NaCl）				220
硼酸（H_3BO_3）	18～25	20～30	25～30	30
721-3 添加剂①	1～2	1～2		
SSA85 添加剂			3～5	
络合剂或稳定剂		20～35		光亮剂少量
pH 值	5～5.5	4.5～5.0	5～6	4.5
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1～4	1～4	1～3	3
工作温度/℃	20～40	25～40	30～36	40
阳极	Zn 与 Ni 分控	Zn 与 Ni 分控 Zn：Ni = 10：1		
镀层含镍量/%	13 左右	13 左右	7～9	

① 哈尔滨工业大学生产。

2）镀液中各成分的作用（以氯化钾型为例）

① 主盐的作用。镀液中氯化锌、氧化锌和氯化镍为主盐。镀层中镍含量随镀液中镍盐的增加而增加。为了得到一定组成的锌镍合金，需控制镀液中锌和镍离子的含量比 [Zn^{2+}/Ni^{2+}]，而镀液中离子总浓度的变化影响不大。

② 导电盐的作用。在氯化物体系中常使用的导电盐有氯化钾、氯化钠和氯化铵等。导电盐可提高镀液的导电率和降低槽压，还可改善镀液的分散能力和镀层质量。另外，NH_4^+ 与 Zn^{2+}、Ni^{2+} 都有一定的络合能力，从而可以影响合金镀层的组成。

③ 络合剂的作用。络合剂的主要作用是防止金属盐水解和稳定镀液；促进阳极正常溶解；增加阴极极化和改善镀层结晶等。使用的络合剂多为有机羧酸及其盐，如柠檬酸、酒石酸、磺基水杨酸、氨基磺酸和及其盐等。

④ 缓冲剂。通常采用硼酸作缓冲剂。以保证镀层的成份和质量。

⑤ 表面活性剂。常用的是十二烷基硫酸钠，它是一种阴离子表面活性剂，也是湿润剂。主要用来防止镀层产生针孔。

⑥ 添加剂。由于添加剂具有良好的选择性吸附作用，它在合金电镀中的应用很广。氯化物镀液使用的添加剂类型很多，常用的有醛类、有机羧酸类、酮类和杂环化合物等；无机光亮剂有锶和钡的硫酸盐或碳酸盐等。近几年来，有机光亮剂发展很快，主要是合成的有机聚合物，如环氧乙烷与直链醇、酚醇或有机胺合成的聚合物等。

3）工艺条件的影响（以氯化钾型为例）

① 温度的影响。温度对合金成分的影响：一方面对阴极极化的影响。另一方面是对阴极扩散层离子浓度的影响。在该工艺中，随镀液温度增加，镀层中镍含量有所增加。

② pH 值的影响。在锌镍合金电镀中，随镀液的 pH 值增加，镀层中镍含量有所下降。

③ 电流密度的影响。电流密度的增加，将使阴极电位变负，这有利于合金镀层成分中电位较负金属含量的增加。

4）锌镍合金镀液的配制　在镀槽中加入所需总体积 1/2 的去离子水或蒸馏水，加热到 70℃左右，先加入硼酸，并搅拌，使之全部溶解，依次加入氯化锌、氯化镍、氯化钾、氯化铵和络合剂，搅拌使全部溶解。另取一烧杯水，加热至沸腾，加入十二烷基硫酸钠，待溶解后倒入镀槽。加去离子水或蒸馏水，至所需体积，充分搅拌均匀，取样分析，根据分析结果调整溶液。然后用大阴极小电流密度（0.3 A/dm^2）电解处理 0.5～1.0 $A \cdot h/L$ 后，用氨水或稀盐酸调整镀液的 pH 值，至达到工艺要求范围，最后加入添加剂，即可进行试镀。

（3）锌镍合金镀层的钝化处理

锌镍合金镀层经过铬酸盐钝化处理，其耐蚀性能提高 5 倍以上。但在锌镍合金上形成彩色钝化膜比镀锌层要困难的多，且随合金镀层中镍含量增加，则越加困难。

1）彩虹色钝化　钝化液的主要成分是铬酐或铬酸盐，其工艺见表 7.1-78。

表 7.1-78　几种彩虹色钝化工艺　　$g \cdot L^{-1}$

钝化液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
铬酐（CrO_3）			2	10	5～10
重铬酸钠（$Na_4CrO_7 2H_2O$）	60	20			
硫酸（H_2SO_4）	2		0.1	1	10
硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）		1			



续表 7.1-78

钝化液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
硫酸铬 [$Cr_2(SO_4)_3$]		1			
磷酸氢二钠 (NaH_2PO_4)					2
pH 值	1.8	2.1	1.8	1.2	1.4
工作温度/℃	34	50	40	30	30
钝化时间/s	15	25	15	30	10
外观色泽	彩虹色	彩虹色	彩虹色	彩虹色	彩虹色稍带绿色

2）黑色钝化　黑色钝化有两种类型，一种是以银离子为黑化剂的黑色钝化工艺，该工艺的黑色钝化膜比较致密，黑度高；另一种是以铜离子为黑化剂的钝化工艺，钝化膜外观质量不如前者，黑度也略差。通常使用的（含银盐）黑色钝化工艺见表 7.1-79。

表 7.1-79　黑色钝化工艺　$g \cdot L^{-1}$

钝化液组成及工艺条件	耐蚀型	外观型
铬酐 (CrO_3)	10～20	30～50
磷酸 (H_3PO_4)	6～12	
醋酸 (CH_3COOH)		40～60
硫酸根离子 (SO_4^{2+})	10～15	5～8
银离子 (Ag^+)	0.3～0.4	0.3～0.4
工作温度/℃	20～25	20～25
钝化时间/s	30～40	100～180
外观色泽	暗深黑	真黑
钝化液寿命	长	短
耐蚀性 SST（出白锈时间）/h	120～140	10～48

注：SST 为中性盐雾试验。

（4）锌镍合金镀层的耐蚀性

合金镀层经过钝化处理后，耐蚀性进一步提高。见表 7.1-80。

表 7.1-80　锌镍合金及锌镀层中性盐雾试验

镀层（7 μm）	Zn（未钝）	Zn-Ni（13%）未钝	Zn（钝化）	Zn-Ni（13%）钝化
出白锈时间/h	3	5	96	572
出红锈时间/h	280	1 300	960	>2 000

从以上的试验可以看出，锌镍合金的耐蚀性与锌镀层相比，具有更好的耐蚀性，而含镍质量分数为 13% 左右的锌镍合金，具有最高的耐蚀性。

11.2　电镀锌铁合金

含微量铁（质量分数 0.3%～0.7%）的锌铁合金容易钝化处理，并有良好的耐蚀性。经黑色钝化的合金镀层，具有最佳的耐蚀性。电镀锌铁合金工艺成本较低，镀液容易维护，使用方便，可挂镀也可滚镀，故在生产上已逐渐得到大量应用。

（1）碱性锌酸盐电镀锌铁合金

碱性锌酸盐镀液可得到含铁质量分数 0.2%～0.7% 锌铁合金。该镀液比较稳定、容易维护、容易处理，对设备腐蚀性小。最主要的优点是随电流密度变化时，而镀层成分基本不变。

1）碱性锌铁合金镀液的组成及工艺条件见表 7.1-81。

表 7.1-81　碱性锌铁合金镀液的组成及工艺条件　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
氧化锌 (ZnO)	14～16	10～15	13	18～20
硫酸亚铁 ($FeSO_4$)	1～1.5			1.2～1.8
氯化亚铁 ($FeCl_2$)			1～2	
氯化铁 ($FeCl_3$)		0.2～0.5		
氢氧化钠 (NaOH)	140～160	120～180	120	100～130
络合剂	XTL 40～60		8～12	10～30
添加剂		4～6	6～10	
光亮剂	XTT 4～6	3～5		WD 6～9
工作温度/℃	15～30	10～40	15～30	5～45
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1～2.5	1～4	1～3	1～4
阴极面积与阳极面积比	1:1	1:2		
使用阳极 Zn:Fe		1:5		
合金镀层含铁质量分数/%	0.2～0.7	0.2～0.5	0.4～0.8	0.4～0.6

注：XTL 和 XTT 是哈尔滨工业大学产品；WD 是武汉大学产品。

2）镀液的配制　合金镀液的配制，首先在镀槽内加入总体积 1/3 的水，将计量好的氢氧化钠倒入槽内，搅拌溶解后，将计量好的氧化锌调成糊状，在搅拌下逐渐加入到热碱溶液中。等完全溶解后，加水至 2/3 体积，待冷却到 30℃以下，用金属锌粉 1～2 g/L 撒入槽中，并不断搅拌 30 min，再澄清过滤。在另一容器中用温水将计量好的络合剂（如酒石



酸钾钠）溶解后，将亚铁盐在搅拌下加入，待完全溶解后加入镀槽，然后将添加剂和光亮剂依次加入，小电流处理后，分析调整，即可投入生产。

（2）氯化物电镀锌铁合金

合金镀层中含铁质量分数0.4%左右的耐蚀性相对最高，且容易钝化，其钝化工艺与镀锌层相似，可得到彩虹色、白色和黑色钝化膜。黑色钝化膜具有最好的耐蚀性，且可不加银盐。

1）氯化物镀液组成及工艺条件见表7.1-82。

表7.1-82 氯化物镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2
氯化锌（$ZnCl_2$）	80~100	90~110
硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）	8~12	9~16
氯化钾（KCl）	210~230	220~240
聚乙二醇	1.0~1.5	1.5
硫脲	0.5~1.0	
抗坏血酸	1.0~1.5	
ZF添加剂①	8~10 mL/L	
稳定剂②		7~10
添加剂②		14~18
pH值	3.5~5.5	4~5.2
工作温度/℃	5~40	15~38
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1.0.~2.5	1~5
阳极	Zn:Fe=10:1	
合金镀层含铁量(质量分数)/%	0.5~1.0	0.4~0.7

① ZF添加剂是成都市新都高新电镀环保工程研究所生产。
② 哈尔滨工业大学研制。

2）合金镀液的配制 先将氯化锌和氯化钾用1/3体积的水溶解，加入锌粉1 g/L及粉状活性炭1~2 g/L，充分搅拌30 min，静置过滤，以质量分数5%的盐酸溶液调pH值至3.5~4；用水溶解抗坏血酸和（或）稳定剂，将其倒入以5~10倍水溶解硫酸亚铁的容器内，澄清后倒入槽内；聚乙二醇用热水溶解，硫脲用水溶解后在搅拌下加入槽中搅均；最后加入用水稀释过的添加剂；将水补加至所需体积，电解数小时后，即可试镀。

（3）锌铁合金镀层的耐蚀性

对于含微量铁（质量分数0.2%~0.7%）的锌铁合金镀层，为了进一步提高其耐蚀性，必须对镀层进行钝化处理，其钝化工艺与镀锌层钝化工艺相类似，但黑色钝化可以不加银盐。钝化膜颜色一般为黑色、彩虹色和白色。黑色钝化膜耐蚀性最高，彩虹色次之，蓝钝效果最差。中性盐雾试验，镀层厚度10 μm，按GB/T 10125—1997国家标准进行盐雾试验，经过7周期（168 h），彩虹色钝化膜未变色，也无白锈。锌铁合金镀层经中性盐雾试验与同厚度的锌镀层相比较，耐蚀性比锌镀层高两倍以上。

11.3 电镀锌钴合金

锌钴合金镀层具有良好的耐蚀性，对钢铁基体来说也是阳极镀层，具有电化学保护作用。合金镀层的耐蚀性与镀层中钴含量有关，随钴含量增加，耐蚀性提高，当钴含量超过1%以后，耐蚀性提高的幅度变小，因此从经济和镀液的维护考虑，大多使用钴含量为0.6%~1%的锌钴合金镀层。锌钴合金也可以进行铬酸盐钝化处理。经中性盐雾试验表明，出红锈时间比同厚度的锌层高两倍以上。合金镀层主要用于汽车配件，如汽车管道系统、燃料系统、制动系统等；其他还有各种标准件和紧固件等。

（1）碱性锌酸盐电镀锌钴合金工艺（表7.1-83）

表7.1-83 锌钴合金镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3
氧化锌（ZnO）	8~14	10~20	20~40
硫酸钴（$CoSO_4$）	1.5~3.0		0.5~5
钴添加剂		2~3	
三乙醇胺			6 ml/L
氢氧化钠（NaOH）	80~100	90~150	160
ZC稳定剂	30~50		
ZCA添加剂	6~10 ml/L	添加剂少量	添加剂少量
工作温度/℃	10~40	24~40	20~40
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1~4	0.5~4	0.5~3
阳极	锌与铁混挂	混挂	混挂
镀层含钴量/%	0.6~0.8	0.7~0.9	1.0以下

注：ZC为羟基羧酸盐；ZCA为氯甲代氧丙烷的衍生物，哈尔滨工业大学研制。

（2）氯化物电镀锌钴合金

合金镀层含钴质量分数多在1%以内，一般都要经过钝化处理，耐蚀性是锌镀层的三倍以上，在欧洲应用较多，多用于汽车部件、采矿和建筑等工业。

合金镀液组成及工艺条件见表7.1-84。

表7.1-84 氯化物镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
氯化锌（$ZnCl_2$）	100	80~90	70~95	46	78
氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）	20	5~25		10.4	4~16
Co添加剂			10~40		
氯化钾（KCl）	190	180~210	200		
氯化钠（NaCl）				175	200
硼酸（H_3BO_3）	25	20~30	2 025	20~25	20
OZ添加剂	16				
A添加剂		少量	少量	1.5~2.0	



续表 7.1-84

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4	5
pH 值	5	5～6	4.8～5.5	5	5.0～5.5
工作温度/℃	25	24～40	20～32	25	20～35
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	2.5	1～4	2～4	1.6	1～4
阳极	Zn	Zn	Zn		Zn
镀层中含钴质量分数/%	0.7	0.4～0.8	0.4～1.0	>1.0	0.4～0.8

注：OZ 添加剂—是苯甲基丙酮、苯甲酸钠与表面活性剂的合成物；A 添加剂—是苯甲酸钠和苄叉丙酮的混合物。

(3) 锌钴合金镀层的钝化处理

钴含量低的锌钴合金镀层容易钝化，其工艺和镀锌层的钝化工艺差不多，可以得到彩虹色钝化膜，耐蚀性比锌镀层提高两倍。橄榄色钝化膜，耐蚀性比锌镀层提高三倍以上。

1) 彩虹色钝化　铬酐（CrO_3）5 g/L，硫酸（H_2SO_4）0.5 mL/L，硝酸（HNO_3）3 mL/L，工作温度 20～30℃，pH 值 1.3～1.7，时间 20～30 s。

2) 橄榄色钝化　铬酐（CrO_3）5～10 g/L，ZCD 促进剂 5～12 g/L，pH 值 1.2～1.8，工作温度 20～40℃，时间 20～50 s 。

(4) 锌钴合金镀层的耐蚀性

在合金腐蚀过程中，由于有钴的存在和作用，抑制了腐蚀的进行。还发现在合金腐蚀过程中，锌优先溶解，钴向内层富集，形成了“阻挡层”，减缓了腐蚀速度。

锌钴合金镀层的中性盐雾试验，见表 7.1-85。

表 7.1-85 锌钴合金中性盐雾试验（镀层厚度为 7 μm）

镀层	铬酸盐钝化	出白锈时间/h	出红锈时间/h
Zn	彩虹色	144	400
Zn-0.8%Co（质量分数）	彩虹色	240	1 200 未出红锈
Zn-0.8%Co（质量分数）	橄榄色	260	1 200 未出红锈

11.4 电镀锡锌（锌锡）合金

在钢铁的防护性镀层中，锡锌合金占有重要地位。锡锌合金镀层对钢铁基体来说是阳极镀层，其化学稳定性超过或相当于昂贵的金属镉。含锌质量分数为 20%～30%的锡锌合金镀层，耐蚀性最高。镀层结晶细致，无孔隙；在二氧化硫气氛中，也具有良好的耐蚀性，镀层经过铬酸盐钝化处理，可进一步提高其耐蚀性，但含高锡量的合金镀层钝化比较困难。

锡锌（锌锡）合金镀层具有良好的耐蚀性、焊接性、润滑性、抗摩擦、可加工性和可涂装等特性以及较低的接触电阻，所以国外在电镀汽车钢板、汽车零部件和电气、电子、航空航天和轻工等许多领域得到大量应用。合金镀层在耐蚀性、氢脆性和焊接性等方面都优于或相当于镉镀层，所以可作为代镉镀层，用于高强钢、弹性件等部件。

(1) 柠檬酸盐电镀锡锌合金工艺

柠檬酸盐电镀锡锌工艺见表 7.1-86。

(2) 锡锌合金镀层的钝化处理其钝化工艺：

铬酐（CrO_3）10～25 g/L，硫酸（H_2SO_4）1～3 mL/L，促进剂 10～20 g/L，pH 值（用硫酸调）1～2，温度 20～50℃，时间 20～30 s。

表 7.1-86 柠檬酸盐电镀锡锌合金工艺 $g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸亚锡（$SnSO_4$）	35	38	28	110
硫酸锌（$ZnSO_4\cdot 7H_2O$）	32	36	24	110
柠檬酸（$H_8C_6O_7$ 或钠盐）	80			30
柠檬酸铵[$(NH_4)_3H_5C_6O_7$]		110	90	
葡萄糖酸盐				20
酒石酸（$C_6H_4O_6$）	25			
酒石酸铵[$(NH_4)_2C_4H_4O_6$]			5	
硫酸铵[$(NH_4)_2SO_4$]	60	70		
磷酸铵[$(NH_4)PO_4$]			80	
琥珀酸			10	
氨水（30% $NH_3\cdot H_2O$）/$mL\cdot L^{-1}$	72	调 pH	80	
光亮剂/$mL\cdot L^{-1}$	8	8	8	明胶 15 g/L
阴极电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	1～3	0.5～3.0	1～3	1.5
工作温度/℃	15～25	10～40	15～25	20～35
pH 值	6～7	5～6	5.8	4.5
阳极（质量分数）	含锌 25%合金	含锌 25%合金	含锌 25%合金	含锌 25%合金

钝化处理后，可得到比较鲜艳的彩虹色钝化膜，外观均匀致密，最好在 60～65℃老化 15～20 min，使钝化膜硬化，并提高膜层的结合力和耐蚀性。在钢铁件上电镀含锌质量分数 25%左右的锡锌合金镀层 10 μm，钝化膜经中性盐雾试



验，通过了 144 h 未出白锈，出红锈时间超过 1 000 h，说明经钝化的锡锌合金镀层具有良好的耐蚀性。

11.5 锌合金镀层的特性（见表 7.1-87）

表 7.1-87 几种锌合金的主要特性比较

镀层特性	氯化物 Zn-Ni 合金	碱性 Zn-Ni 合金	氯化物 Zn-Co 合金	碱性 Zn-Co 合金	碱性 Zn-Fe 合金	碱性 Sn-Zn 合金
合金组成	11% ~ 15%Ni	5% ~ 9%Ni	0.5% ~ 0.8%Co	0.5% ~ 0.8%Co	0.3% ~ 0.6%Fe	70% ~ 75%Sn
SST[①]/h，ASTM－117[②]	>1 000	>600	>400	>400	>400	>1 000
SO_2 腐蚀实（周期）	2 ~ 3	2 ~ 3	6 ~ 8	6 ~ 8	4 ~ 6	比锌层好
硬度 HV 载荷 100 g	160 ~ 200	200 ~ 250	180 ~ 220	180 ~ 220	100 ~ 140	100 ~ 150
二次加工性	好	相当好	很好	好	相当好	很好
氢脆性	很小	很小	比锌层小	比锌层小	比锌层小	比锌层小
低铬钝化性	不易钝化	易	容易	容易	易黑色钝化	较难
结合力	好	好	好	好	好	好

① SST—中性盐雾试验；ASTM—美国材料学会。
② 试样镀层厚度 6 μm。

12 电镀铜合金

根据铜合金的性质和用途，通常可分为铜锡合金和铜锌合金。

12.1 电镀铜锡合金

铜锡合金，俗称青铜，它是目前应用最广的合金镀层之一。根据合金镀层中锡含量的多少可分为低锡青铜（含锡质量分数在 8% ~ 15%）、中锡青铜（含锡质量分数在 15% ~ 40%）和高锡青铜（含锡质量分数在 40%以上）。青铜的色泽随镀层中铜的含量而不同，镀层外观从粉红色（低锡青铜）变为金黄色（中锡青铜）和银白色（高锡青铜），镀层的硬度和抗变色特性也随之逐渐提高。

低锡青铜镀层的孔隙率少，硬度较低，表面易于抛光，容易套铬，所以是良好的代镍镀层，但在空气中容易变色，因此必须套铬，套铬后有良好的耐蚀性。已广泛应用于日用五金、轻工、仪表和文教用品。该合金镀层对于钢铁基体来说属于阴极镀层。

中锡青铜镀层的抗蚀性和硬度均优于低锡青铜，易得到金黄色光亮镀层，但套铬比较困难，容易发花，需采用适当措施。

高锡青铜具有银白色外观，抛光后有良好的反光性能，还具有良好的焊接性和导电性，可用作代银和代铬镀层。电镀铜锡合金工艺可分为无氰和氰化两大类。

（1）无氰电镀铜锡工艺

应用较广的无氰电镀工艺是焦磷酸盐电镀铜锡合金，其镀液有四价锡盐和两价锡盐两种类型。四价锡盐的优点是镀液稳定，不产生“铜粉”和毛刺。缺点是镀层中锡的含量较低，仅适用于电镀低锡的铜锡合金。二价锡镀液的优点是镀层含锡量高，耐蚀性高。缺点是容易产生“铜粉”和毛刺。

焦磷酸盐镀铜锡合金工艺得到的镀层，通常与基体的结合力比较差，一般还需要在镀铜锡合金之前进行预镀铜或与预镀镍。

1）焦磷酸盐电镀铜锡合金工艺见表 7.1-88。

表 7.1-88 焦磷酸盐镀液组成剂工艺条件 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	四价锡镀液		二价锡镀液
	1	2	3
焦磷酸钾（$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$）	240 ~ 280	220 ~ 250	350 ~ 400
铜（以焦磷酸铜加入）	10 ~ 15	10 ~ 14	16 ~ 18
锡酸钠（$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$）	50 ~ 60	25 ~ 30	
二价锡（以焦磷酸亚锡加入）			1.5 ~ 2.5
磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）			40 ~ 50
氨三乙酸[$N(CH_3COOH)_3$]			30 ~ 40
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6$）	20 ~ 25	30 ~ 40	
硝酸钾（KNO_3）	40 ~ 45	30 ~ 45	
苯并三氮唑		0.003 ~ 0.005	
明胶	0.01 ~ 0.02	0.03 ~ 0.05	
邻菲罗啉	0.001 ~ 0.002		
温度/℃	25 ~ 45	25 ~ 45	30 ~ 35
pH 值	11 ~ 12	10.6 ~ 11.2	8.5 ~ 8.8
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	2 ~ 3	2 ~ 2.5	0.6 ~ 0.8
阳极	合金阳极	合金阳极	铜板

注：1 号适合于挂镀；2 号适合于滚镀；3 号挂镀和滚镀都可以。

2）四价锡盐镀液的配制

① 在1/3体积的镀槽中加入水温为65～75℃热水，将计量的焦磷酸钾溶于热水中，再加入焦磷酸铜，充分搅拌，使完全溶解；再加入酒石酸钾钠，搅拌溶解。

② 将锡酸钠加入90～110℃的热水中，搅拌至全部溶解，然后在搅拌下慢慢加到①液中。随着锡酸钠的加入，pH值迅速上升，至13以上，溶液由蓝色变成深绿色，此时有部分氢氧化铜沉淀生成。待加入的锡酸钠全部溶解后，加入质量分数20%的焦磷酸或硝酸，将pH值降至10～11。使溶液恢复原有的蓝色，继续加入锡酸钠，充分搅拌至全部溶解，再将pH值调至工艺要求。

③ 待镀液冷却后，加入双氧水（质量分数30%）5～8 g/L，将镀液中的有机物和二价锡充分氧化。加温至60～70℃，以除去多余的双氧水；再加入计量的硝酸钾，搅拌至溶解，过滤镀液，小电流电解数小时，即可将明胶和其他光亮剂加入。

加入的明胶需进行水解，即先将明胶溶于冷水中，使至膨胀溶解，然后加温水配成5～8 g/L溶液，再加入15～20 g/L氢氧化钾，通电量为3～4 A·h/L数小时，阴、阳极都用铜板，就可得到紫红色水解明胶。

3）预镀铜工艺如下：

铜（以焦磷酸铜形式加入）1.5～2.5 g/L，焦磷酸钾（$K_4P_2O_7·3H_2O$）200～250 g/L，柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7$）10～15 g/L，磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4·12H_2O$）40～60 g/L，pH值9～9.5，温度20～35℃，电流密度0.3～0.5 A/dm²，阳极电解铜板，时间3～5 min。

4）常见故障及处理方法见表7.1-89。

（2）氰化电镀铜锡合金

1）氰化电镀铜锡合金工艺见表7.1-90。

表7.1-89　无氰电镀低锡青铜故障及处理方法（焦磷酸盐二价锡镀液）

故障现象	产生原因	处理方法
镀层结合力不良，有脆性	1）前处理不良 2）镀铜或镍不好 3）镀层锡含量过高	1）加强前处理 2）预镀要按工艺进行 3）调整镀液成分
镀层粗糙，有毛刺、条纹	镀液混浊或有铜粉	过滤镀液
镀层暗红，锡含量低	1）两价锡浓度过低 2）阴极电流密度过低 3）pH值过低	1）补充焦磷酸亚锡 2）高电流密度 3）提高pH值
镀层疏松成灰褐色	1）挂具导电不良 2）电流过大 3）阴极移动有故障	1）清洗挂具 2）降低电流 3）检查原因，解决故障
阳极溶解不良	1）络合剂不足 2）pH值过低	1）添加络合剂 2）提高pH值
镀液混浊呈绿色	1）调pH时碱太浓或加得太快 2）局部络合剂不足	1）降低碱的浓度，慢慢加入 2）搅拌均匀或补加络合剂
镀层边角烧焦或灰色无光	1）阴极电流密度过大 2）镀液温度过低 3）阴极移动中断	1）降低电流密度 2）升高镀液温度 3）使之正常移动

表7.1-90　氰化电镀铜锡镀液组成及工艺条件　　$g·L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	低锡青铜			中锡青铜		高锡青铜
	1	2	3	4	5	6
氰化亚铜（CuCN）	20～28	30～35	10～15	12～17	12～14	13
锡酸钠（$Na_2SnO_3·3H_2O$）	35～50	20～35	20～25			100
氯化亚锡（$SnCl_2·2H_2O$）				1～1.5	1.6～2.4	
游离氰化钠（NaCN）	16～22	25～30	14～18	2～3	2～4	10
氢氧化钠（NaOH）	10～12	7～8.5	8～10			15
焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7$）		20～40				
磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）				80～100	50～100	
碱式硫酸铋［$(BiO)_2SO_4·H_2O$］		0.01～0.03				
明胶		0.1～0.5	0.5	0.5	0.3～0.5	
OP乳化剂		0.08～2.0				
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6·4H_2O$）					25～30	
pH值				10～10.5	8.5～9.5	
温度/℃	50～54	60～64	60～65	40～45	55～60	64～66
电流密度/$A·dm^{-2}$	1～2.5	1～1.5	220 A/桶	180 A/桶		

注：4号和5号为低氰；1号、3号和6号为中氰；2号为高氰。



2）镀液中各成分的作用及工艺条件的影响

① 主盐。铜锡合金镀液的铜盐用氰化亚铜，锡盐用锡酸钠或氯化亚锡，以提供在阴极析出的金属。它们在镀液中的相对含量，对镀层成分有明显的影响，也和镀液中络合剂的含量有密切关系。当络合剂的浓度不变时，镀液中铜含量增加，合金镀层中铜成分含量升高。

② 络合剂。在铜锡合金镀液中氰化物是一价铜的络合剂，主要以 $[Cu(CN)_3]^{2-}$ 形式存在；四价锡的络合剂是氢氧化钠，以 $[Sn(OH)_6]^{2-}$ 形式存在；两价锡的络合剂是焦磷酸钠，以 $[Sn(P_2O_7)]^{6-}$ 形式存在。若镀液中增加氰化物的含量，使铜的析出电位变得更负，抑制了铜的析出，使镀层中铜含量降低；若镀液中氢氧化钠或焦磷酸钠的含量增加时，则使锡难以析出，镀层中锡含量降低。因此，为了控制镀层中成分含量，除了控制镀液中铜和锡的相对含量外，还应控制络合剂的相对含量。

③ 添加剂。为了提高镀层的光亮度，常加入使亮的光亮剂如明胶，一般加入量为 0.5～1 g/L。若加入过多，则镀层发脆，并使阴极电流密的降低。采用铋盐或铅盐效果较好。

④ 温度。温度对镀层成分有较大影响，温度升高，镀层中锡含量增加；温度过低，电流密度降低，镀层粗糙，镀层呈黄红色。

⑤ pH 值。在含两价锡 Sn^{2+} 的铜锡合金镀液中，pH 值的控制较为重要，若过低，镀液不稳定；若过高，会使镀层发白、发花、不光亮。

⑥ 电流密度。电流密度对镀液中铜、锡的析出电位都有影响。通常随电流密度升高镀层中锡含量增加，阴极电流效率降低。

⑦ 阳极。阳极大多采用与镀层成分相近的铜锡合金阳极，一般含锡质量分数为 8%～15%经回火处理的合金阳极，它溶解性好，使用比较方便。若使用双阳极时，铜锡板按 9:1 面积悬挂电镀时，锡阳极表面应带有金黄色钝化膜，使锡以四价形式进入镀液；若锡阳极表面不带金黄色时，说明阳极是以二价锡溶解的，会使镀层发暗和粗糙，应立即加双氧水使二价锡氧化为四价锡。通常在电镀前先用三倍左右的使用电流密度冲击 2 min，在调至正常电流密度，即可在阳极表面生成金黄色钝化膜。

3）常见故障及处理方法见表 7.1-91。

表 7.1-91 常见故障及处理方法

故障现象	产生原因	处理方法
镀层粗糙发暗	1）电流密度过大 2）溶液混浊 3）游离氰化钠过低	1）降低电流密度 2）过滤镀液 3）补充氰化钠
镀层有毛刺	1）镀液中有二价锡 2）镀液混浊 3）电流密度过高 4）铜含量过高	1）加双氧水处理 2）过滤镀液 3）降低电流密度 4）适当补加氰化钠或用不锈钢阳极处理
沉积速度慢	1）镀液浓度低 2）镀液中碳酸钠含量高	1）增加主盐浓度 2）用冷却法使碳酸钠析出
镀层有气泡或条纹	1）镀液有杂质 2）游离氰化钠浓度过高	1）电解处理 2）适当提高铜含量
镀层锡含量低	1）锡酸钠含量或游离氰化钠过低 2）铜含量或氢氧化钠含量过高 3）电流密度过低 4）阴极移动过快	1）增加锡酸钠或游离氰化钠含量 2）降低铜或氢氧化钠含量 3）升高电流密度 4）阴极移动减慢
镀层易脱落	1）镀前预处理不当 2）镀液中有铅杂质	1）加强预处理工序 2）加硫化钠沉淀处理
镀液分散能力差	1）镀液金属离子浓度过高 2）温度过高 3）氢氧化钠含量过低 4）游离氰化钠含量过低	1）增加络合剂含量 2）降低温度 3）增加氢氧化钠含量 4）补加氰化钠

12.2 电镀铜锌合金

铜锌合金俗称黄铜。用得最多的是含铜质量分数为 60%以上的铜锌合金。含铜质量分数为 70%～80%的铜锌合金为金黄色，具有良好的装饰性，主要用作装饰性镀层，多用于仿金。在光亮镀镍层或其他合适的光亮镀层上闪镀一层薄的铜锌合金，可得到光亮近乎金色的外观，广泛应用于日用五金、灯具、家具和工艺品等产品上。为了获得古青铜的外观，可在电镀铜锌合金后进行发黑及研磨，但必须镀厚层合金，否则露底。合金镀层的另一功能性应用是作为钢丝与橡胶的粘合镀层，在制作轮胎的钢丝上电镀含铜质量分数为 68%～74%的铜锌合金后，可提高钢丝和橡胶的结合力。

含锌质量分数超过 50%的铜锌合金为白色，称为白黄铜。具有较强的耐蚀性，可用作钢铁零件镀锡、镍、铬、银等金属的中间层，用于文教、家用电器、日用五金等方面。

（1）电镀铜锌合金工艺

目前在生产上使用的主要是氰化镀铜锌合金，焦磷酸盐镀液很不稳定，现在已基本不用。从氰化物镀液电镀可得到黄铜和白黄铜。见表 7.1-92。

表 7.1-92 电镀铜锌合金镀液组成及工艺条件 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	黄铜				白黄铜
	1	2	3	4	5
氰化亚铜（CuCN）	22～27	28～32	8～14	75	17
氰化锌 $[Zn(CN)_2]$	8～12	7～8	8～15	5	64



续表 7.1-92

镀液组成及工艺条件	黄铜				白黄铜
	1	2	3	4	5
游离氰化钠（NaCN）	16	6~8	5~10		31
总氰化钠（NaCN）				125	85
氢氧化钠（NaOH）				45	60
硫化钠（Na_2S）					0.4
碳酸钠（Na_2CO_3）	20~40		15~25		
碳酸氢钠（$NaHCO_3$）		10~12			
氯化铵（NH_4Cl）	2~5				
氨水（$NH_3.H_2O$）/mL·L^{-1}		2~4	0.5~1.0		
亚硫酸钠（Na_2SO_3）	5		5~8		
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6$）	10~20				
pH 值		10~11	10.4~11.0	强碱性	12~13
温度/℃	20~40	35~40	20~30	70	25~40
电流密度/A·dm^{-2}	0.2~0.5	1~1.5	0.3~0.5	1~8	1~4
镀层含铜质量分数/%		70~78	68~75		28

注：1、2 号为装饰性镀层；3 号为橡胶粘接用镀层；4 号为厚镀层；5 号为白黄铜镀层。
通常使用的合金阳极，含铜量与镀层成分相近。

（2）镀液的配制

1）将计量的氰化钠用水溶解，其中的 1/3 溶解氰化锌，2/3 溶解氰化亚铜，然后将两溶液混合在一起。

2）将硫化钠、酒石酸钾钠、亚硫酸钠、碳酸钠和碳酸氢钠等用水溶解后，加到 1）溶液。

3）加入计量的氨水，用水稀释至规定体积；低电流密度电解数小时后，就可进行试镀。

（3）镀液中各成分的作用及维护

1）主盐　氰化亚铜和氰化锌是镀层中铜和锌的来源，其浓度比的变化影响镀层的组成。若提高镀液中铜对锌的含量，就能增加镀层中铜的相对含量。

2）络合剂　氰化钠是主络合剂。当氰化钠含量升高时，对铜的析出受到抑制，镀层中锌含量增加。氰化钠含量过低时，镀层中铜含量明显提高，且阳极易钝化，镀层粗糙。加入氢氧化钠和氨水可使镀层铜含量降低。

3）氨水的作用　氨水能抑制氰化物水解，降低镀层中铜的含量；还能扩大阴极电流密度使用范围，使镀层色泽一致。

4）碳酸钠的作用　它能提高镀液的导电性和分散能力，减缓氰化物分解，稳定镀液。由于碱性镀液容易吸收空气中的二氧化碳变为碳酸钠，同时氰化纳水解也生成碳酸钠，于是镀液中的碳酸钠要逐渐积累，过多的碳酸钠会降低电流效率，应定期用冷却法去除碳酸钠。

5）pH 值　镀液的 pH 值通常控制在 11~12 之间，pH 值升高，镀层中锌含量增加。所以这是调整镀层色泽的最简单方法。

6）电流密度　电流密度应控制在工艺范围内，电流密度过大，阴极电流效率降低，且阳极易钝化，镀层中铜含量降低。一般镀黄铜使用的电流密度在 0.5~1.5 A/dm^2，镀厚黄铜或镀白黄铜使用的电流密度要高些，一般为 2~5 A/dm^2。

7）阳极　通常使用的阳极是和镀层中成分相近的铜锡合金，否则容易引起镀液和镀层的不稳定。新阳极一般要在 650±10℃的温度下退火 1~2 h，并在 5%的硝酸中浸蚀，并刷洗后才能使用。

（4）常见故障及处理方法（表 7.1-93）

表 7.1-93　电镀铜锌合金常见故障及处理方法

故障现象	产生原因	处理方法
镀层起泡或脱落	1）镀前预处理不良 2）游离氰化钠过多 3）电流密度过大 4）碳酸钠含量过高	1）加强镀前预处理工序 2）适当加入铜及锌盐 3）降低电流密度 4）用冷却法除去碳酸钠
镀层灰白，锌含量高	1）镀液温度过低或铜盐不足 2）电流密度过高 3）游离氰化钠含量过多	1）降低温度或增加铜盐含量 2）降低电流密度 3）适当补加铜盐或锌盐
镀层呈黑色或灰色	1）游离氰化钠过多 2）镀液内有杂质砷污染	1）补加铜盐或锌盐 2）电解处理
镀层呈铜红色	1）镀液中锌盐不足或温度过高 2）游离氰化钠不足 3）pH 过高或阴极电流密度太小 4）缺少氯化铵或氨水	1）补充锌盐或降低温度 2）补加氰化钠 3）降低 pH 值或升高电流密度 4）补加氯化铵或氨水
镀层呈绿色	1）锌盐浓度过高或温度过低 2）游离氰化钠过多	1）降低锌盐浓度或升高温度 2）适当补充氰化亚铜



12.3 电镀仿金层

近年来由于建筑、五金、灯饰、首饰等装饰电镀的发展，仿金镀层应用广泛。仿金镀层可以是铜锌、铜锡或铜锡锌镀层，也可以由铜锌合金经过后处理以产生逼真的镀金效果。仿金效果可以达到 18 K、24 K、玫瑰金等色泽。

仿金镀层电镀时间很短，它的光泽主要靠底层来衬托，一般多镀在光亮镍镀层或其他白而亮的镀层上。仿金电镀的镀液目前仍以氰化物镀液为主，非氰化物的焦磷酸盐、HEDP 镀液也有应用。

（1）非氰化物仿金镀

非氰化物的焦磷酸盐镀液，HEDP 镀液也可以得到仿金镀层，但焦磷酸盐镀液分散能力不够，镀液成分复杂，较难控制。HEDP 镀液分散能力和覆盖能力较好，溶液稳定，色泽均匀，但光亮度还嫌不够。

非氰化物仿金电镀工艺见表 7.1-94。

（2）氰化物仿金镀

氰化物仿金电镀工艺见表 7.1-95。

表 7.1-94 非氰化物仿金电镀液组成及工艺条件 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
铜（Cu）	14~16	42~48	11.5~12.8	11.5~12.8
硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$）	18~22		20~28	14~20
氯化亚锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$）	3~5	230~250		
焦磷酸钾（$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$）	300~320	30~40		
氨三乙酸［$N(CH_2COOH)_3$］	25~35			
磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$）	30~40			
磷酸氢二铵（$NH_4H_2PO_4$）		20~30		
柠檬酸钾（$K_3C_6H_5O_7$）	15~20		20~30	20~30
柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7$）		1~2		
氢氧化钾（KOH）	15~20			
HEDP/$mL \cdot L^{-1}$			80~100	80~100
碳酸钠（Na_2CO_3）			20~30	20~30
锡酸钠（Na_2SnO_3）				10~15
添加剂			适量	适量
pH 值	8.5~8.8	8.5~8.7	13~13.5	13~13.5
温度/℃	30~35	25~35	室温	室温
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.8~1	0.6~1	1.5~3.5	1.5~3.5
电镀时间/s			40~60	45~60

表 7.1-95 氰化物仿金电镀工艺 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	铜锌合金	铜锡合金	铜锡锌铟合金	铜锡锌合金
氰化亚铜（CuCN）	40	14~22	35	25
氧化锌（ZnO）	6			8
游离氰化钠（NaCN）	20	12~15		65
碳酸钠（Na_2CO_3）	30			25
氨水（$NH_3 \cdot H_2O$）/$mL \cdot L^{-1}$	0.5~1			
氟化铵（NH_4F）	2~5			
锡酸钠（$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$）		35~45	15	5
氢氧化钠（NaOH）		14~18		
氰化锌（$Zn(CN)_2$）			7	
氰化钾（KCN）			45	
硫酸铟［$In_2(SO_4)_3$］			3	
柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）			1~20	
pH 值				11.2~12.7
温度/℃	15~30	47~52	30~40	
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.5~1	1.5~2	3	2~7
备注		可加入极少量 Zn、Ni 或 Co 调色泽	柠檬酸含量多少可调节色泽	调温度、pH 和电流密度调色泽



13 电镀镍基合金

主要的电镀镍合金有镍铁合金、镍钴合金和镍磷合金等。

13.1 电镀镍铁合金

含铁质量分数在40%以下的镍铁合金镀层比光亮镍镀层更白，韧性和整平性更好，也容易套铬。用镍铁合金代替镍镀层，可节约金属镍，降低成本。含铁质量分数超过15%的镍铁合金镀层易出现黄色斑点，而含铁质量分数在10%～15%的镍铁合金则不会出现白色斑点。将含铁质量分数为30%～40%的高铁合金作为低层，含铁质量分数为10%～15%的镍铁合金作为表层，就组成了双层镍铁合金的组合镀层，其耐蚀性明显提高，常作为具有高防护性要求的产品。对防护性要求不高的产品，则用含铁质量分数20%～25%的镍铁合金就可以了。

镍铁合金作为装饰性镀层（主要是中间层）已广泛用在自行车、摩托车、汽车配件、家用电器、日用五金和塑料镀件等产品上，大多数可代替光亮镀镍层。

含镍质量分数80%的镍铁合金是一种良好的磁性镀层，主要用在电子计算机和其它电子产品方面。

（1）电镀镍铁合金工艺（表7.1-96）

表7.1-96 镍铁合金镀液组成及工艺条件 $g\cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
硫酸镍（$NiSO_4\cdot 7H_2O$）	180～220	45～55	100～120	120～150
硫酸亚铁（$FeSO_4\cdot 7H_2O$）	10～20	18～20	10～15	10～20
氯化镍（$NiCl_2\cdot 6H_2O$）		100～105	15～20	50～80
氯化钠（NaCl）	15～25			
硼酸（H_3BO_3）	35～40	28～30	40～45	40～45
糖精	3～4	2～4	2.5～3.5	3～4
苯亚磺酸钠	0.1～0.3	0.2～0.6		0.2～0.4
抗坏血酸		1～1.5		
琥珀酸		0.2～0.4		
十二烷基硫酸钠	0.15～0.3	0.05～0.1	0.2～0.3	0.1～0.2
791-A/$mL\cdot L^{-1}$	4～6			
RC稳定剂	20～25			
BNF-1和BNF-2			25～30，0.8～1.2	
ABSB或ABSN/$mL\cdot L^{-1}$		4～8		
FN-A，FN-B，FN-C/$mL\cdot L^{-1}$				3～2，1～2，20～25
pH值	3～3.5	2.5～4.5	3～4	3.2～3.8
温度/℃	60～65	55～65	55～65	55～60
电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	3～6	2～10	2～5	2～4
阳极面积比（Ni:Fe）	（12～15）:1	（4～5）:1	（6～8）:1	9:1

注：791－A和ABSB或ABSN都是光亮剂；BNF－1和BNF－2位稳定剂和光亮剂；FN－A，FN－B，FN－C依次是光亮剂、辅助光亮剂和络合剂。

合金镀液的配制方法与电镀镍溶液的方法相类似，但为了防止Fe^{2+}的氧化，必须在配制溶液的水中加入少量盐酸，使其pH值达到3.5以后，再加入硫酸亚铁。以一号液为例：在镀槽中加入2/3的清洁水，加热至60℃左右，逐步加入硫酸镍、氯化钠和稳定剂，另用热水溶解硼酸后也加入其中，不断搅拌，至完全溶解。调整pH到3～3.5，再加入pH为3.5已用温水溶解的硫酸亚铁，然后进行活性炭处理，过滤后加入其他添加剂，最后调整至规定pH值、温度和体积，小电流电解数小时后，即可试镀。

（2）镀液中各成分的作用及工艺条件的影响

1）主盐　镀液中的镍盐和铁盐是镀层中镍和铁成分的来源，它们的含量变化直接影响着镀层成分变化。当镀液中镍、铁含量比为：

Ni:Fe＝30.1时，镀层含铁质量分数：7.7%
Ni:Fe＝17.2　18.4%
Ni:Fe＝9.8　27.4%
Ni:Fe＝6.4　34.1%

因此，镀层中镍、铁成分含量的控制，可根据需要有效调整镀液中镍、铁含量比。

2）光量剂和稳定剂　在装饰性镍铁合金镀液中，通常都要加入光亮剂。一般电镀光亮镍所用的光亮剂和润湿剂都可用在光亮镍铁合金镀液中，用量也相近似，并可任意选用。另外，由于镀液中含有两价铁离子，还需加入适量的稳定剂，如抗坏血酸和柠檬酸钠等。

3）导电盐和缓冲剂　氯化钠是常用的导电盐，硼酸是良好的缓冲剂。润湿剂常用十二烷基硫酸钠，若为空气搅拌时，则用低泡表面活性剂如2-乙基已基硫酸钠。

4）pH值的影响　应严格控制pH值在3～3.5之间。pH过高，会加速Fe^{2+}的氧化，镀层应力增加，光亮不均匀；pH过低，会降低整平性，加速阳极溶解，并降低阴极电流效率。

5）温度的影响　当镀液温度在55～65℃范围内时，均可获得满意的光亮镀层。若温度过高，镀层发脆，应力增大，并会加速镀液中Fe^{2+}的氧化；温度过低，则高电流密度区易烧焦，并降低沉积速度。

6）搅拌的影响　对镀液搅拌越激烈，使镀层铁含量升



高。采用空气搅拌时，容易促进 Fe^{2+} 的氧化，以采用阴极移动为好。

7）阳极　铁阳极和镍阳极要分别放入阳极袋中，铁阳极应采用高纯铁，并将其单独放入钛篮；镍阳极最好采用含硫镍，以降低阳极极化。控制两种阳极面积比例，就能达到对合金镀层成分的要求。

（3）电镀镍铁合金的故障及处理方法（表 7.1-97）

表 7.1-97　故障现象及处理方法

故障现象	产生原因	处理方法
镀层脱落	1）镀前预处理不当 2）稳定剂不足 3）断电	1）加强预处理工序 2）补加稳定剂 3）接好电源
镀层光亮性不好	1）光亮剂不足 2）温度低或电流密度低 3）阳极面积不够	1）补加光亮剂 2）升高温度或提高电流密度 3）增加阳极面积
镀层有针孔、毛刺	1）油脂污染或润湿剂不足 2）阳极泥渣或其他渣粒混入 3）Fe^{3+} 浓度过高	1）净化处理或补加润湿剂 2）调换阳极袋或过滤处理 3）调节 pH = 3 或加 2 ~ 4 g/L 铁粉处理，还可小电流电解
镀层发花	1）镀件脱脂不净 2）镀液中混入油污 3）润湿剂不纯或有机物多	1）调整去油工序 2）净化处理 3）用活性炭处理
镀液整平性差	1）pH 值低或温度低 2）次级光亮剂不足 3）有机杂质过多 4）Fe^{3+} 浓度过高	1）升高 pH 值或温度 2）补加次级光亮剂 3）活性炭或电解处理 4）调节 pH 值或电解处理

13.2　电镀镍钴合金

镍钴合金可作为装饰性合金镀层，也可作为磁性合金镀层。钴含量为 15% 的合金镀层白色光亮，外观色泽好，常用作手表内装零件的表面镀层。镀层中钴含量越高，磁性越大，含钴质量分数超过 30% 的合金镀层具有良好的磁性能，可作为电子计算机的重要部件，如磁鼓、磁盘等存储器的磁记录元件，其基体大都采用铝合金，以达到体积小、重量轻和存储密度大的要求。

（1）电镀镍钴合金工艺（表 7.1-98）

表 7.1-98　镍钴合金镀液组成及工艺条件　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	装饰镀层		磁性镀层	
	1	2	3	4
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	180 ~ 220		70	128
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）		200 ~ 260	50	
硫酸钴（$CoSO_4 \cdot H_2O$）	5 ~ 10		80	115
氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）		14 ~ 16		
氯化钠（NaCl）	10 ~ 12			
氯化钾（KCl）				15
硼酸（H_3BO_3）	28 ~ 32	15 ~ 20	30	30
糖精	0.7 ~ 1		蔗糖 1	
1，4-丁炔二醇	0.4 ~ 0.7			
香豆素			0.5	
对-甲苯磺酰胺			1	
十二烷基硫酸钠			0.5	
pH 值	5.8 ~ 6.2	3 ~ 4	4.5 ~ 5.0	4 ~ 5
温度/℃	35 ~ 40	20 ~ 30	50 ~ 60	50 ~ 60
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	1 ~ 1.5	1.6	1 ~ 1.5	1 ~ 2
阳极	镍板	镍板	镍板	镍板
镀层成分（质量分数）	含钴 15%，余镍		含钴 70%，余镍	

（2）合金镀液的配制

1）将计量的镍盐、钴盐和导电盐等混合均匀，用热水溶解后倒入镀槽内，加水至需要的体积；由于硼酸的溶解度较小，溶解的较慢，可与硫酸镍等放在一起用热水溶解后倒入槽内。

2）将上述已完全溶解的溶液中加入活性炭（1 ~ 2 g/L），充分搅拌，静止过夜后进行过滤；调整镀液的 pH 值和温度，使之达到工艺要求，小电流密度处理数小时。

3）将十二烷基硫酸钠用热水溶解后倒入槽内，充分搅拌；最后将光亮剂用水或酒精溶解也加入镀液，充分搅拌，

即可进行试镀。

(3) 合金镀液的维护

装饰性镍钴合金工艺的维护与镀镍工艺相类似，但作为磁性镀层时，不仅对镀层的成分和厚度有严格要求，还要严格控制金属结晶的生长过程，因为结晶不同，其磁性能有很大差别。因此，要严格控制镀液组成和工艺条件，镀层的磁性还与基体材料的表面状态有关。

1) 镍钴合金镀液中的 Ni^{2+} 依靠镍阳极的溶解来补充，Co^{2+} 则靠添加钴盐来补充。镍和钴的析出电位比较接近，只要调节好镀液中 Ni^{2+} 含量和 Co^{2+} 含量的比例，就能获得所需要的合金镀层。

2) 对-甲苯磺酰胺或糖精加入镀液，不仅使镀层结晶细致、光亮，还显著提高了镀层的磁性。若加入过量时，镀层脆性增加，磁阻加大。

13.3 电镀镍磷合金

镍磷合金是非晶态合金，镀层致密，具有优良的耐蚀性，还具有较高的硬度（600 HV）和耐磨性。合金经过400℃，1 h的热处理后，其硬度可达到1 000 HV以上。主要用在化学、机械、电子、航空和航天等工业。

镍磷合金的耐蚀性随镀层中磷含量的增加而升高，当含磷质量分数为10%～11%的合金镀层具有最高的耐蚀性，若含磷质量分数超过11%，则耐蚀性反而下降。非晶态的镍磷合金受热后会发生晶化转变，由均一的单相结构变为镍晶体和 Ni_3P 两相组织，其耐蚀性下降。合金镀层中磷含量低时，具有磁性能，当含磷质量分数超过8%时，则变为非磁性镀层。

电镀镍磷合金的获得，通常是在电镀镍溶液中加入亚磷酸或次磷酸盐还原剂得到。用亚磷酸镀液比较稳定，容易操作，镀层中磷含量比较容易控制，成本也低。因此，使用较多的主要是亚磷酸型电镀工艺。

镍磷合金镀层也可以用化学镀的方法得到，还原剂主要是次磷酸钠，也比较方便，且有很多优点，目前，镍磷合金镀层的获得大多使用化学镀的方法。

(1) 电镀镍磷合金工艺（表7.1-99）

表7.1-99 镍磷合金镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）	240	150～160	150
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）	45	44	45
碳酸镍（$NiCO_3$）		30	40～50
硼酸（H_3BO_3）	30	20～30	
亚磷酸（H_3PO_3）	15	30～40	40～50
磷酸（H_3PO_4）		35	40
润湿剂/mL·L⁻¹			1
糖精			3～5
pH值	1.2～1.5	0.5	0.75～0.9
温度/℃	70	70～80	85
电流密度/A·dm⁻²	1～3	5～10	10～15
镀层含磷质量分数/%	15	7～8	8～16

(2) 合金镀液的配制

1) 称取计量的镍盐溶于镀槽的热水中，搅拌至全部溶解；在另一容器中用热水将硼酸溶解，用滤布过滤后加入镀槽。

2) 然后将计量的亚磷酸和磷酸倒入镀槽内，搅拌均匀。

3) 将润湿剂和糖精分别用热水溶解后，在搅拌下慢慢倒入镀槽。

4) 调整镀液的pH值，加水至规定体积，即可进行试镀。

(3) 合金镀液的维护

1) 严格控制镀液的pH值，它对亚磷酸在阴极的还原速度有很大影响，要想获得一定磷含量的镀层，pH值应严格控制在工艺范围内。

2) 阳极可采用镍阳极和不溶性阳极联合使用，其面积比约为3:1。

3) 镀液中含有少量氯离子时，使亚磷酸的还原速度加快，有利于提高镀层中磷的含量。

14 电镀锡基合金

电镀锡合金主要有锡铅合金、锡镍合金、锡钴合金和锡锌合金（见锌合金）等。

14.1 电镀锡铅和铅锡合金

锡铅合金和铅锡合金已在工业上得到广泛应用。合金中含锡、铅成分的不同，其性质也不一样，用途也各异。含锡质量分数为5%～15%的合金镀层对钢带有较高的防护性，并有较好的焊接性和润滑性。含锡质量分数为6%～20%的合金镀层可作为轴承的减摩层。锡含量为10%～40%的合金镀层有良好的焊接性，多用于电子元器件。锡含量60%左右的铅锡合金具有更好焊接强度和润湿能力，常用为改善焊接性能的镀层，广泛用于电子元器件和印制板上。

(1) 电镀锡铅和铅锡合金工艺（表7.1-100）

表7.1-100 氟硼酸盐镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
锡［以 $Sn(BF_4)_2$ 形式加入］	6	52	18～30	12～20
铅［以 $Pb(BF_4)_2$ 形式加入］	85～90	30	10～15	8～14
游离氟硼酸 HBF_4	100～200	100～200	250～300	350～500
硼酸（H_3BO_3）			15～25	
蛋白胨	0.5	5		2～6
温度/℃	20～38	15～37	室温	20～38
电流密度/A·dm⁻²	1～3	1～3.2	2～4	1～2.8
搅拌方式	阴极移动	阴极移动	阴极移动	阴极移动
镀层含锡质量分数/%	6%～10%	60%	50%～70%	60%

注：1号工艺多用于轴承；2号工艺多用于钎焊；4号多用于印制板。

由于氟硼酸镀液腐蚀性大，且污染环境，采用氨基磺酸盐或柠檬酸盐镀光亮锡铅合金能克服以上缺点，而且镀液稳定，对杂质敏感性小，维护操作方便。其典型工艺如下。

1) 氨基磺酸盐电镀工艺　氨基磺酸铅50 g/L，氨基磺酸亚锡30 g/L，氨基磺酸100 g/L，硼酸30 g/L，磷苯二酚1～2 g/L，明胶1～2 g/L，表面活性剂0.1～0.2 g/L，温度室温，电流密度4～25 A/dm²。

2) 柠檬酸盐电镀工艺　锡（以 $SnCl_2$ 形式加入）25 g/L，铅［以 $(CH_3COO)_2Pb$］形式加入］16 g/L，柠檬酸铵150 g/L，稳定剂15 mL/L，EDTA2Na 50 g/L，pH值5～6，温度室温，电流密度1～2 A/dm²，镀层质量分数比Pb:Sn=3:7。

(2) 镀液的配制（以氟硼酸镀液为例）

1）首先配制氟硼酸亚锡和氟硼酸铅。由氢氟酸和硼酸作用生成氟硼酸，再分别与碱式碳酸铜或氧化铜反应制得氟硼酸铜，然后与锡粉进行置换反应得到氟硼酸亚锡；氟硼酸铅可由氟硼酸与氧化铅反应制得。

2）将制得的氟硼酸亚锡和氟硼酸铅混合用水溶于塑料槽中。

3）将蛋白胨溶于热水，过滤后加入镀槽中，加水至规定体积，即可试镀。

（3）镀液的维护

1）镀液不能用空气搅拌，否则容易将 Sn^{2+} 氧化为偏锡酸。调整镀液时，按需要量补加氟酸亚锡和氟硼酸铅。

2）为了提高镀液的稳定性，防止两价锡被氧化，镀液中可加入 0.5～1.0 g/L 的间苯二酚，并可适当提高镀层锡含量。

3）当温度升高时，镀层中锡含量略有上升；电流密度升高时，镀层含锡量也上升。

4）阳极应放在聚丙烯袋中，布袋要先用热水清洗干净；在正常情况下，阴、阳极的电流效率接近 100%。

5）锡铅合金镀层在空气中容易氧化，为了提高镀层的稳定性，减少表面污染，常在镀后进行钝化处理，其工艺如下：

重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）8～12 g/L，碳酸钠（Na_2CO_3）18～20 g/L，温度 室温，时间 2～10 min。

14.2 电镀锡镍合金

锡镍合金外观比镀铬层的颜色略暗，与不锈钢的颜色类似，但也可得到粉红色的装饰性镀层。含锡质量分数 65% 和镍质量分数 35% 的合金镀层，其耐蚀性和抗变色性优于单金属锡和镍镀层，并具有优异的抗大气腐蚀的能力。锡镍合金的硬度较高（700HV），高于镀镍层。若锡镍合金上镀锡铅合金并经热熔处理，可得到优良而可靠的印制板电镀层。合金镀层主要用在电子、电器产品上，特别适用于对接触电阻要求不太高的焊接件、接插件和印制板。另外，由于镀层的色泽好，还可进行抛光，也常作为装饰性镀层。

锡镍合金的主要缺点是内应力较大，镀层有较大的脆性。

（1）电镀锡镍合金工艺（表 7.1-101）

表 7.1-101 锡镍合金镀液组成剂工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	焦磷酸盐型		氟化物型	
	1	2	3	4
焦磷酸亚锡（$Sn_2P_2O_7$）		20		
氯化镍（$NiCl_2·6H_2O$）	75	24	300	300
氯化亚锡（$SnCl_2·2H_2O$）	10		58	50
氟化氢铵（NH_4HF_2）			56	35
焦磷酸钾（$K_4P_2O_7$）	250	230		
焦磷酸铵[$(NH_4)_3P_2O_7$]		10		
氟化钠（NaF）			20	28
氨水（$NH_3·H_2O$）			调 pH	
pH 值	8～9	8.5	2～2.5	2.5
温度/℃	50	60	70	65
电流密度/A·dm⁻²	1～2	0.5～5	1～3	1～2.5
阳极	Sn	Sn/Ni	Ni	Ni
镀层含锡质量分数/%	60～65	65～90	65	65 左右

（2）镀液的配制

先在镀槽内加入 2/3 体积的热水（65℃左右），按计量加入氯化镍，待溶解后加入焦磷酸盐或氟化物，然后在搅拌下加入锡盐，待锡盐溶解后，调整镀液的 pH 值，至规定的工艺要求范围。最后加入活性炭，搅拌并静止数小时后过滤，即可进行试镀。

（3）镀液的维护

1）焦磷酸盐镀液　该镀液的主盐是焦磷酸亚锡（或氯化亚锡）和氯化镍，焦磷酸盐是络合剂。镀液是弱碱性的，其 pH 值必须保持在 8～9 范围内，才能进行正常生产。

镀液的温度应控制在 50～60℃为宜，低于 50℃对镀层外观无明显影响，但使用的阴极电流密度下降；高于 60℃，镀层外观出现雾状。

2）氟化物镀液　镀液中氟化物的含量对镀层的锡含量有明显的影响，氟离子的含量决定了镀层的外观和光亮度。镀液中总含氟量不应低于总锡含量。由于氟化氢易挥发，所以使用氟氢酸盐和氟化物时，因氟化物有较强的腐蚀性和毒性，要注意安全。

镀液的 pH 值用氨水或氢氟酸调整至工艺要求范围；加热可使用镍材制的蛇型管。

14.3 电镀锡钴合金

锡钴合金对于钢铁基体来说电位比较正，属于阴极镀层。含锡质量分数 80%～90% 的锡钴合金，其色泽与铬镀层相似，故是一种良好的代铬镀层。在双层镍上镀 0.2 μm 的锡钴合金，其耐蚀性优于在其上镀 0.2 μm 的铬层。锡钴合金镀层结晶细致，经钝化处理后，其耐蚀性和抗变色性良好。

锡钴合金镀液的电流效率（90%）、分散能力和覆盖能力都比铬镀液高，因此特别适于形状复杂的小镀件生产，但合金镀层的硬度较低（400～500 HV），不适于耐磨性镀件和有硬度要求的镀件。

（1）电镀锡钴合金工艺（表 7.1-102）

表 7.1-102 锡钴合金镀液组成及工艺条件 g·L⁻¹

镀液组成及工艺条件	1	2	3	4
氯化钴（$CoCl_2.6H_2O$）	20～50	6～10	10～16	30
氯化亚锡（$SnCl_2·2H_2O$）	20～50			
焦磷酸亚锡（$Sn_2P_2O_7$）				15
锡酸钠（$Na_2SnO_3·3H_2O$）		60～70	50～70	
焦磷酸钾（$K_4P_2O_7·3H_2O$）	200～300	150～200		250
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6·4H_2O$）		15～20		
HEDP（100%）			155～180	
EDTA		10～15	6～8	
聚乙烯亚胺	10～30			
乙烯乙醇	5～10			
温度/℃	55	50～55	40～60	50～55
pH 值	8～9	10～11	12.2～13	10
电流密度/A·dm⁻²	0.3～1.0	1.5～2.0	0.5～1.5	0.5～1.5
阳极	不锈钢	锡板或不锈钢	不锈钢或石墨	不锈钢

（2）镀液的维护



1）电镀锡钴合金使用的镀液主要是焦磷酸盐型，锡和钴均与焦磷酸盐形成络合离子，并在镀液中保持一定量的游离焦磷酸盐，以维持镀液的稳定，但含量不易过高，否则电流效率降低。金属杂质对镀层质量影响较大，可及时用硫化钠处理。

2）为了使镀层光亮致密，常在镀液中加入少量的添加剂，如甘氨酸和丙氨酸等氨基酸。

3）采用不溶性阳极时，在电镀过程中 pH 值有所下降，应注意补充氢氧化钾调节，不使 pH 值过低，否则会加速焦磷酸盐水解。

（3）镀层的钝化处理

1）化学钝化 铬酐（CrO_3）40 ~ 60 g/L，醋酸（CH_3COOH）2 ~ 5 g/L，温度室温，时间 20 ~ 30 s。

2）电化学钝化 重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）15 ~ 20 g/L，pH 值 11 ~ 12，温度 60 ~ 80℃，阴极电流密度 0.2 ~ 0.5 A/dm^2，时间 30 ~ 40 s。

15 电镀金基合金和银锑合金

15.1 电镀金基合金

金和金合金的化学性质非常稳定，还具有良好的物理性能，在装饰和功能方面均得到广泛的应用。

电镀金合金的品种较多，有金银合金、金镍合金、金钴合金和金铜合金等。合金镀液可分为碱性氰化物型和酸性氰化物－柠檬酸盐型两种，无氰镀液现在还不成熟，还不能用于生产实践。

由于金合金镀层颜色美丽、色泽好、品种多，又显得贵重。合金的颜色有赤金、18 K 金、金黄、黄、绿、玫瑰、白金等，并能显示出饰品的高贵，故大量用在较高级的装饰品上。合金镀液可根据对镀层不同的色泽要求，在镀金溶液中加入适量的其他元素就能得到满意的合金镀层。通常是在基体上先镀一层光亮镍或其他光亮镀层，然后闪镀金合金。

金合金镀层还具有良好的导电性、焊接性、耐蚀性、硬度和耐磨性等优点，已大量用在半导体元件、接插件、印制板等电子工业方面，但一般对合金要求具有较厚的镀层。使用金合金镀层，既能满足生产要求，又节约了生产成本。

国际上金纯度与 K 值有如下的关系：

K 值	含金质量分数	K 值	含金质量分数
24	95.5%以上	22	87.6% ~ 95.8%
20	79.3% ~ 87.5%	18	70.9% ~ 79.2%
16	62.6% ~ 70.8%	14	54.2% ~ 62.5%

如果用 18 K 金合金代替 24 金就可节约金 40%，这在装饰方面已得到广泛应用。

（1）金基合金电镀工艺（表 7.1-103）

表 7.1-103 金基合金镀液组成及工艺条件 $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	Au-Ag 合金	Au-Ni 合金 1	Au-Ni 合金 2	Au-Co 合金 1	Au-Co 合金 2	Au-Cu 合金
金以[KAu(CN)$_2$]形式加入	2	1.2 ~ 2	5 ~ 6	5 ~ 10	8	3 ~ 10
游离氰化钾（KCN）	7.5	7.5				5 ~ 10
磷酸氢二钾（K_2HPO_4）	15	1.5				
银以[KAg(CN)$_2$]形式加入	0.25 ~ 0.5					
镍以[KNi(CN)$_3$]形式加入		0.5 ~ 1.4				
硫酸镍（$NiSO_4$）			5 ~ 10			
硫酸钴（$CoSO_4$）				15 ~ 20	1 ~ 2.4	
铜以[KCu(CN)$_2$]形式加入						8 ~ 15
柠檬酸钾（$K_3C_6H_5O_7$）			110	50 ~ 70		
柠檬酸（$C_6H_8O_7$）			55	40 ~ 50	60	
pH 值		3.5 ~ 4		5 ~ 6	4 ~ 4.5	7 ~ 7.5
温度/℃	55 ~ 70	60 ~ 70	25	20 ~ 32	40 ~ 60	60 ~ 80
电流密度/A·dm^{-2}	1 ~ 3	1 ~ 4	0.5 ~ 1.0	0.2 ~ 1	0.5 ~ 2	0.5 ~ 3
阳极	不锈钢	不锈钢	不锈钢	不锈钢	不锈钢	不锈钢
合金成分质量分数/%		Au：99 Ni：1		Au：97 ~ 99 Co：1 ~ 3		

注：Au-Ag 为绿金；Au-Ni 为 18 K 金；Au-Co 为 18 K-22 K 光亮金色；Au-Cu 为玫瑰金。

（2）金合金镀层的耐蚀性

金合金镀层的耐蚀性与合金中成分及合金中金含量有密切关系。如金铜合金镀层在硝酸气氛中的耐蚀性表明：金含量越高耐蚀性越好，18 K 以上有良好的耐蚀性。22 K 的金镍合金镀层耐蚀性是良好的，且对基体结合力较好。通常含金量低的合金镀层防护性较低。金银合金（22 K）镀层和金镍合金镀层有同样良好的耐蚀性。

（3）金铜合金的特性

金铜合金中的铜大部分为机械混合物，金作为固溶体能溶解的比例很小，若经 300℃进行热扩散处理，可形成金铜固溶体和金属间化合物，其硬度也有明显增加。

金铜合金中随铜含量增加，其合金外观有金黄→玫瑰红→赤金色。含金质量分数为 85%的铜合金外观为玫瑰色，通常称“玫瑰金”，该合金具有较高的化学稳定性和耐磨性，不易变色，广泛用于钟表、首饰和电子电器元件。

15.2 电镀银锑合金

银锑合金是一种耐磨镀层，俗称“硬银”。通常可用作电子电器工业和无线电工业的接插件，以提高产品质量和寿命。含锑质量分数为 2%的银锑合金，其硬度比纯银高 1.5



倍，耐磨性提高 10~12 倍，但接触电阻有所增大。当采用光亮镀银锑合金时，可获得硬度高，沉积速度快，光亮镀好的镀层。

其工艺见表 7.1-104。

表 7.1-104　电镀银锑合金工艺　　$g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	1	2	3
硝酸银（$AgNO_3$）	36~46		35~45
氯化银（AgCl）		40~50	
氰化钾（总 KCN）	70~80		80~90
氰化钾（游离 KCN）		30~37	
碳酸钾（K_2CO_3）	30~40	25~35	
氢氧化钾（KOH）		24	
酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6$）		30~50	40~50
酒石酸锑钾[$KSb(C_4H_4O_6)_2$]	1~1.5		2~3
硫脲 $S(NH_2)$		0.2~0.3	
硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）		1~1.5	
1，4-丁炔二醇	0.5~0.8		
M 促进剂	0.5~0.7		
温度/℃	15~30	18~25	18~24
阴极电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	0.8~1.2	0.8~1.0	12
阴极移动	需要	需要	

注：1 号和 2 号为电镀光亮银锑合金；3 号为电镀非光亮银锑合金。

16　复合电镀

复合电镀是采用电化学的方法使金属（或合金）与固体微粒（或纤维）共沉积，而获得复合材料的工艺过程，又称为分散电镀。这种复合材料层称为复合镀层或分散镀层。复合镀层由两部分构成：一部分是通过电化学反应而形成镀层的那种金属或合金，通常称为基质金属，基质金属是均匀的连续相；另一部分则为不溶性的固体颗粒或纤维，它们通常是不连续地分散于基质金属之中，形成一个不连续相，又称为分散相。所以复合镀层属于金属基复合材料。基质金属和不溶性颗粒之间的相界面基本是清晰的，几乎不发生扩散现象，从形式上看是机械混合物。但获得的复合镀层却具有基体金属和固体颗粒两类物质的综合性能。例如：氮化硼和金刚石等硬度很高而耐磨性很好的材料，但它们的抗拉强度低和抗冲击能力差，很难进行加工成形。若通过复合电镀的方法将氮化硼或金刚石颗粒镶嵌在金属镀层中，如镍层，就能制成各种良好的磨具、钻头等，这不仅保持和发扬了其耐磨的优点，并在很大程度上克服了原来的存在的缺点。实际上这类复合镀层已广泛用应用在高速磨削、石油开采、地质钻探等方面。

由于基质金属和分散微粒的两相之间存在着明显的界限和差别，因此可根据复合镀层的不同用途来选择基质金属和分散微粒。均匀分散在基质金属中的分散微粒又称为分散相。

复合电镀使用分散相种类很多，通常可分为无机微粒、有机高分子纤维和金属微粒三种。无机微粒主要包括氧化物（如氧化铝、氧化铁、氧化铬和氧化锆等），碳化物（如碳化硼、碳化钨、碳化锆和氟化石墨等）和氮化物（如氮化硼等）。不同于基质金属的另一金属微粒，也可以作为分散相。高分子材料作为复合电镀分散相的主要是聚四氟乙烯树脂（PTFE）和有机荧光染料等。人工制备的短纤维如碳纤维、硼纤维、玻璃纤维和金属纤维等，它们具有很高的强度，但缺点是纤维细而脆性大以及抗介质差，不易单独使用。如果将这些短纤维复合镀入金属基体内，便能形成有优异特性的复合材料镀层。

复合电镀可采用的基质材料通常分为两类：即单金属和合金。单金属有：镍、钴、铜、铬、银、铁、锡、铅等；合金有：镍钴合金、镍磷合金、镍硼合金、钴磷合金、铁磷合金和铅锡合金等。常见的基质金属和分散相 见表 7.1-105。

表 7.1-105　复合电镀常见的基质金属和分散相

金属基质	分散剂（分散微粒）
镍（Ni）	Al_2O_3、Cr_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、ZrO_2、ThO_2、SiO_2、BeO_2、MgO、CdO、金刚石、SiC、TiC、WC、VC、ZrC、TaC、Cr_3C_2、B_4C、BN（α、β）、ZrB_2、TiN、Si_3N_4、Wsi_2、PTFE、氟化石墨、MoS_2、WS_2、CaF_2、$BaSO_4$、ZnS、CdS、TiH_2、Cr、Mo、Ti、Ni、Fe、W、V、Ta 玻璃、高岭土
铜（Cu）	Al_2O_3（α、β）、TiO_2、ZrO_2、SiO_2、SiC、TiC、WC、ZrC、NbC、B_4C、BN、Cr_3B_2、PTFE、氟化石墨、石墨、MoS_2、$BaSO_4$、$SrSO_4$
钴（Co）	Al_2O_3、Cr_2O_3、Cr_3C_2、WC、TaC、ZrB_2、BN、Cr_3B_2、金刚石
铁（Fe）	Al_2O_3、Fe_2O_3、SiC、WC、VC、ZrC、TaC、Cr_3C_2、B_4C、BN（α、β）、ZrB_2、TiN、Si_3N_4、WSi_2、PTFE、MoS_2
铬（Cr）	Al_2O_3、ZrO_2、TiO_2、SiO_2、UO_2、SiC、WC、ZrB_2、TiB_2
银（Ag）	Al_2O_3、TiO_2、SiC、BN、刚玉、石墨
金（Au）	Al_2O_3、V_2O_3、SiO_2、TiO_2、ThO_2、TiC、WC、Cr_3B_2
锌（Zn）	ZrO_2、SiO_2、TiO_2、Cr_2O_3、SiC、TiC
镉（Cd）	Al_2O_3、刚玉、Fe_2O_3、B_4C
铅（Pb）	Al_2O_3、TiO_2、TiC、刚玉、BC、Si、Sb
锡（Sn）	刚玉
Ni-Co	Al_2O_3、SiC、Cr_3C_2、BN
Ni-Fe	Al_2O_3、Fe_2O_3、SiC、Cr_3C_2、BN
Ni-Mn	Al_2O_3、SiC、Cr_3C_2、BN
Pb-Sn	TiO_2
Ni-P	Al_2O_3、Cr_2O_3、TiO_2、ZrO_2、B_4C、SiC、Cr_3C_2、金刚石、PTFE、BN、CdF_2
Ni-B	Al_2O_3、Cr_2O_3、SiC、Cr_3C_2、金刚石
Co-B	Al_2O_3、Cr_2O_3、BN
Fe-P	Al_2O_3、B_4C、SiC

如果人们需要复合镀层中的基质金属与固体颗粒之间发生相互扩散，则可在复合电镀之后，再进行热处理，从而使它们获得新的特性。所以说，复合电镀在一定程度上增强了人们控制材料各种性能的能力。

由于复合镀层中含有基质金属和分散相，所以复合镀层不再具有基质金属和分散相单独存在时的特性，而是综合了各自的特点，形成了具有某些新型特性的新材料。

根据复合镀使用的微粒和镀层的关系，可将复合镀分为 4 种类型。

1）微粒在单金属中沉积所形成的镀层，例如用肼作还原剂所获得的镍基复合镀层。

2）微粒在镍基合金中形成的合金复合镀层，例如碳化硅微粒在镍磷合金中形成的复合镀层。

3）在单金属镀层中存在着两种复合微粒的复合镀层。

4）复合在镀层中的微粒经过热处理后形成了均相的合金镀层，例如铝粉与镍磷合金共沉积所得到的镀层，进行热处理后独立的金属铝相消失，形成了镍铝磷合金。

复合电镀使用的电解质溶液，一般说来和通常使用的电镀单金属及合金镀液相类似。但是，复合电镀使用的溶液类型对分散相的共沉积影响较大，不同的镀液类型对共沉积有明显的差别。例如，氧化铝微粒在氰化镀铜溶液中容易和铜共沉积，但在酸性硫酸铜溶液中氧化铝微粒则很难与铜共沉积。另外，在通常电镀铬的溶液中沉积铬基复合镀层是比较困难的，因电镀铬的电流效率太低，大量气体的析出和冲刷使固体颗粒难以和铬共沉积，即使能共沉积，微粒的含量也很低，故通常采用三价铬镀铬溶液制取复合镀层。

16.1　复合电镀的工艺特点

（1）复合电镀液

复合电镀液具有明显的两个相，即基质溶液的液相和固体微粒的固相。固体微粒必须预先均匀的悬浮在镀液中，在直流电场的作用下，阴极上发生金属与固体微粒共沉积，而形成复合镀层。复合镀层的性质主要取决于基质金属和固体微粒的特性。

复合电镀液的类型对复合电镀层的获得及特性有重要的影响。如果采用相同的基质金属和固体微粒，但选用的是不同的镀液类型，其共沉积的结果会有显著的差别。如铜和三氧化二铝在酸性硫酸铜溶液中很容易得到共沉积层，但在碱性镀铜溶液中得到共沉积的镀层就相当困难。

（2）固体颗粒的活化处理

通常将固体微粒的粒度分为5类：

1）粗微粒　平均粒度为10~几十微米。

2）细微粒　平均粒度为3~10 μm。

3）微微粒　平均粒度为0.3~3 μm。

4）超微粒　平均粒度为1 nm~0.3 μm。

5）纳米微粒　平均粒度为数nm。

一般使用的固体微粒尺寸大多在0.01~100 μm左右，微粒大了在溶液中不容易均匀悬浮。另外，固体微粒还必须进行活化处理，才能保证微粒在镀液中润湿并均匀的悬浮，以形成表面带有电荷的胶体微粒。因此，当固体微粒在加入镀液之前，应先进行活化处理。微粒活化处理的方法有三种。

1）酸处理　将微粒加入到适量的盐酸溶液（质量分数为20%~25%）中，加热至60~80℃，处理10~30 min，用水清洗若干次，可除去微粒中的铁等重金属杂质。

2）碱处理　将微粒加入到适量的氢氧化钠溶液（质量分数10%~20%）中，煮沸5~10 min，用水清洗数次，再用稀盐酸（质量分数10%~15%）或稀硫酸中和。

3）表面活性剂处理　憎水性强的固体微粒在加入镀液之前，应选择适宜和适量的表面活性剂混合在一起，并强烈搅拌1至数小时，静止后待用。

（3）固体微粒的悬浮方法

在电镀溶液中，使固体微粒均匀地悬浮在电解液中是获得复合镀层的必要条件。通常是采用搅拌的方式，搅拌的方法和搅拌的速度，对复合镀层的共沉积有很大影响。搅拌方式有以下几种。

1）机械搅拌法　用可调速的电动机带动搅拌器，按一定的速度旋转，使搅拌器的旋转速度以溶液上部没有清液，底部没有颗粒沉降为宜，即使其均匀混合。

2）板泵法　根据电镀槽的形状，在槽底放置一块圆形或方形的板，板上钻有小孔（直径10~20 mm），孔的间距约为20 mm，多孔板与槽壁之间有一定间隙，采用机械装置使多孔板在槽低的一定高度范围内上下运动，就可有效地使溶液和固体微粒均匀的搅拌和悬浮。

3）溶液循环法　采用泵使镀液强制循环和搅拌，一般溶液从镀槽上部抽出来，再从槽的底部送入。

4）反冲法　当对汽车、摩托车的发动机气缸套内壁进行复合电镀时，可将缸套叠加，以缸套内腔本身作为镀槽，溶液从缸套底部反冲向上流动，再从上部溢流出来回到底部，这样就能使微粒均匀地悬浮在镀液中。

5）超声波法　利用超声波进行搅拌，可达到良好的效果。

搅拌的方式有两种，即连续搅拌和间歇搅拌。通常多采用连续搅拌的方式，该方法得到的复合镀层中微粒分布比较均匀。间歇搅拌虽然可以使微粒在镀层中的含量得到提高，但搅拌时间与间歇时间之比，对于不同微粒和不同粒径均有一个适宜的最佳值。另外，在停止搅拌时，固体微粒停留在阴极表面上，随着金属的沉积而被掩埋，这就提高了微粒在复合镀层中的掺入量。

16.2　复合电镀的优缺点

若与目前用得较多的热加工方法比较，用复合电镀技术制取复合材料，具有很多优越性，其主要优点如下。

1）优于热加工工艺　采用热加工的方法制取复合材料时，一般需要很高的温度，由于温度高就很难使用有机物来制取金属基复合材料。而复合电镀法制取复合材料时，大多是在水溶液中进行的，温度很少超过90℃。因此，除了目前使用的耐高温陶瓷外，各种遇热容易分解的物质和各种有机物，完全可以作为不溶性固体微粒分散到镀层中，以制取各种不同类型的复合材料。

在通常的情况下，基质金属和固体微粒之间基本上不发生相互作用，而保持它们各自的特性。如果需要复合镀层中的基质金属和固体微粒之间相互发生扩散，还可以将复合镀层通过热处理手段，就可以获得所需要的新的特性。

2）工艺和设备简单　复合电镀工艺和设备和一般电镀技术差不多，仅在使用的设备、镀液和阳极等进行略加改造即可，主要是增加能使固体微粒充分悬浮的措施。与其他制备复合材料的方法相比，设备投资少，工艺比较简单，易于控制，生产费用低，能源消耗少，原材料利用率较高等优点。所以通过电沉积的方法来制备复合材料，将是比较方便而且经济的工艺技术。

3）复合电镀的适用范围广　由于基质金属和合金种类繁多以及固体微粒的多样性，提供了无数多样的可能选择性。即使同一种基体金属就可以方便地镶嵌一种或数种性质各异的固体微粒，而同一种固体微粒也可以方便地镶嵌到不同的基体金属中，制成各种各样不同性能的复合镀层。所以说，复合电镀技术为改变和调节材料的力学、物理和化学等性能创造了有利的途径，使复合电镀技术的通用性和适应性更加宽广。这与其他形成复合材料的方法相比，复合电镀的适用范围要宽广的多。

4）可获得任意厚度的复合镀层　复合电镀可根据需要能得到任意厚度的镀层，以满足各种不同材料的特性要求。

很多材料部件的功能在很多方面是通过表面层体现出来的，例如，耐磨、减摩、导电和抗高温氧化等。因此，在很多情况下可以采用某些具有特殊功能的复合镀层来取代整体实心材料。也就是说，可用廉价的基体材料镀上复合镀层，来代替由贵重材料制造的部件。如在钢钉上镀上银基复合镀层，就可取代纯银电触头，其取得的经济效益是非常明显的。

复合电镀技术虽然是一种比较方便和经济的方法，但也存在一些问题。复合镀层太厚了以后，镀层的均匀性受影响，甚至出现不同程度的变形，会影响镀件的整体质量。另外，固体微粒在基质金属中的含量不能过高，一般不易超过质量分数50%，因而其整体特性的发挥在一定程度上受到限制。还有，在有些情况下，仅在部件表面镀覆一层复合材料还不能完全满足使用特性的要求，必须采用整体材料进行制造。因此，复合电镀不可能完全取代各种热加工等方法来制备复合材料，不同的方法都有自己的特点和适用范围。

16.3 复合电镀机理

为了解释复合电镀过程中能够使固体微粒趋向电极，并与基质金属共沉积而夹杂到镀层中的这种现象，曾对复合电镀的机理进行了许多研究，也提出过多种假说，但由于过程比较复杂，而影响的因素又多，所以至今还没有能够提出一个比较满意的理论。过去曾提出过三种假说。

1）电泳论　固体微粒在复合镀液中有选择地吸附镀液中的阳离子，而形成带正电的微粒。当通电后，带正电荷的微粒在溶液内受电场的驱使，向带负电的电极迁移，并粘附在阴极表面上与金属发生共沉积，于是微粒夹杂在镀层中，成为复合镀层。

2）搅拌论　复合电镀过程通常都需要进行搅拌，由于搅拌才能使固体微粒有机会碰撞到阴极表面上，并被沉积过程中的放电离子俘获。因此，搅拌强度和微粒撞击电极表面的频率等流体动力因素对沉积过程起主要作用。这种假说认为，微粒被夹带的过程取决于微粒在阴极上可能滞留的时间以及电沉积的速度。

3）范德华力的影响　固体微粒在阴极上的吸附主要受范德华力的影响，即微粒在范德华力的作用下被吸附到阴极表面上，然后才能和金属共沉积，得到复合镀层。该假说认为微粒与金属发生共沉积的先决条件是微粒在阴极上的吸附，主要影响是范德华力。但同时也必须要求镀液具备良好的分散能力，以便能够将微粒充分包裹在电极上。

以上三种假说，由于研究共沉积的角度不同，而各有侧重，虽然也解释了一些实验现象，但都具有一定的片面性，还不能完全阐明固体微粒和金属共沉积的全过程。

以后，人们又建立了几种模型来解释和描述复合电沉积的过程，其中有代表性的是古格里米吸附理论。

古格里米（Guglielmi）两步连续吸附理论，这种模型是将微粒在阴极表面上的吸附分为两步，首先是物理吸附，微粒被吸附离子和溶剂分子所覆盖，在范德华力的作用下，阴极表面上形成一层密度和覆盖率较高的，但吸附较为松散的弱吸附层。其次是与之相连的吸附了各种离子的微粒，在电场的作用下向阴极移动，当带电荷的微粒电泳到双电层内时，由于静电引力增强，微粒和阴极建立了较强的强吸附层，即所谓第二步强吸附。这种吸附具有电化学特性。由于两步吸附同时存在，并相互的联系，于是当微粒被强烈的吸附在阴极表面后，便被连续沉积的金属包裹，而得到共沉积的复合镀层。参看图7.1-10，松散的物理吸附和强烈的电化学吸附形成和联系在一起的两层。

上述理论，充分考虑了微粒表面荷电情况和电极溶液界面电场对复合电沉积产生的重要作用。他还用吸附等温方程和塔费尔方程进行推导和计算，虽然推导的并不够全面与完善，但已能大致上对复合电镀过程进行了量化计算。有一些研究报告所得的数据，证明这种计算与实验结果相符合。例如，从硫酸铜镀液中复合 α 和 β-Al_2O_3 以及从瓦特镍溶液中沉积出 Ni-Al_2O_3 和 Ni-SiC 等。

但也有些实验却与计算结果不完全相符。其主要原因可能是该模型建立的基础是电化学机理，没有考虑搅拌或流动

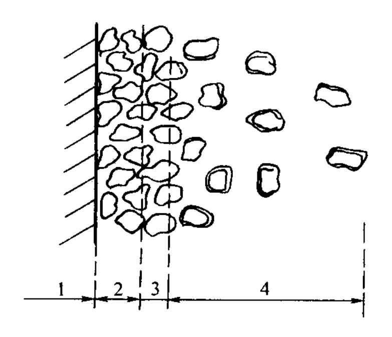


图 7.1-10　两步吸附模型示意图

1—基体金属；2—复合镀层；3—形成的强吸附层；4—松散吸附层

因素对弱吸附的影响。

到目前为止，大多数研究者主要精力是探索生产优质复合材料所必需的条件，而对于金属与固体微粒共沉积机理的研究重视不够，深入不够，所以理论研究进展缓慢，还不能从理论上进一步完善。

综上所述可以把微粒与金属共沉积的过程可分为三个步骤：

1）通过搅拌和镀液循环系统使悬浮在复合镀液中的固体微粒向阴极表面输送。该步骤主要取决于对镀液的搅拌方式和强度。

2）凡是影响微粒与电极之间作用力的各种因素，均对微粒在阴极表面上的粘附都有影响，使微粒能在阴极表面上粘附。这不仅与微粒的特性有关，也与镀液的成分和性能以及工艺条件有关。

3）粘附在阴极上的微粒，必须能够停留一定时间，才有可能被电沉积的金属俘获，形成共沉积的复合镀层。该步骤不仅与微粒的附着力有关，还与镀液的流动冲击以及金属的沉积速度有关。

16.4 复合镀层的类型和用途

复合镀层按用途来分，可分为耐磨复合镀层、润滑复合镀层、耐高温复合镀层、电接触复合镀层和耐蚀性复合镀层等。

1）耐磨复合镀层　耐磨复合镀层主要是利用微粒自身的硬度及其共沉积所引起的基质金属的结晶细化来提高其耐磨性的。通常以镍、镍基合金、铬等为基质金属，而以硬质固体微粒（如三氧化二铝、氧化锆、碳化硅、碳化硼、碳化钛、碳化铬、氮化钛等）为分散相得到的复合镀层，具有高的硬度和耐磨性能，以提高零部件表面的抗摩擦磨损等特性，已广泛的用来取代电镀硬铬层。主要应用在气缸壁、模具、压辊和轴承等。例如，在瓦特镀镍溶液中加入碳化硅微粒，以获得 Ni-SiC 复合镀层，其耐磨性能比普通镀镍层提高70%，可用在汽车和摩托车等发动机的铝零件上。

在氨基磺酸盐镀镍溶液中加入 1～3 μm 的碳化硅微粒，获得的 Ni-SiC（2.3%～4.5%质量分数）复合镀层，其硬度和耐磨性高于瓦特镀镍层，使磨耗量大大降低。该复合镀层已用在汽车发动机气缸内腔表面，作为耐高温耐磨镀覆层。Ni-SiC 复合镀层作为气缸内壁的磨损量是通常铁套气缸的60%，可比电镀铬层降低成本 20%～30%。后来，Ni-Al_2O_3 和 Ni-TiO_2 等复合镀层也在汽车及航空工业中得到应用。

以钴为基质金属的复合镀层具有很好的高温耐磨性能，在 600～1 000℃高温条件下，仍保持较好的特性。可应用在飞机发动机的活塞环、制动器和起动装置的弹簧等。Co-Cr_3C_2 复合镀层在 300℃以上时，在接触摩擦面上生成玻璃状氧化钴层，因此能保持高温耐磨性。在干燥的空气中，Co-Cr_3C_2 复合镀层能在 800℃下仍能保持耐磨性。



用于耐磨用途的复合镀层，还有铬基复合镀层等。但由于金属铬具有较大的毒性，特别是六价铬，其应用会逐渐受到限制。而三价铬镀硬铬工艺，目前还没有得到应用，因而铬基复合镀现在研究的较少。

2）润滑复合镀层 润滑有两种类型，即干膜润滑和液体润滑（又称湿润滑）。干膜润滑比液体润滑方便，对于较轻负荷或间隙动作的部件，用干膜润滑更是简单而有效。通常干膜润滑是用粘接剂或涂料等将润滑材料粘结在一起，但其强度、附着力、耐磨损和持久性均不如复合镀层。

润滑用的复合镀层采用的润滑剂通常是固体微粒。最常用的有石墨、聚四氟乙烯（PTFP）、MoS_2、（CF）$_n$、BN 和 CaF_2 等，但也能直接复合液体的润滑剂，如普通的润滑油。利用微胶囊化的方法很容易将液态物质包裹成珠粒，也能在复合镀液中悬浮，而夹带入复合镀层内。润滑镀层主要应用在气缸壁、活塞环、活塞头、轴承等一些方面。

另外，螺纹或紧固件容易在高温下粘结而咬死，可以用镍基石墨或镍基氟化石墨的复合镀层以及其他复合镀层来防止。

一般说来，用复合电镀的方法来制备润滑镀层，在操作上相对比耐磨镀层稍微难一些。因为像石墨和二硫化钼等分散相在镀液中不容易均匀悬浮，所以形成共沉积比较困难。需要选择适宜的表面活性剂和分散剂才能得到均匀稳定的悬浮。

3）电接触复合镀层 金、银等金属镀层具有高的导电性和较低的接触电阻，已广泛应用于电子工业的电接触和电连接件上。其不足之处是耐磨性差、摩擦因数较大、抗电弧烧蚀性也不好，且镀层容易变色，而采用金镀层则成本也高。如果采用 Au-WC（质量分数 17%）或 Au-BN 等复合镀层，其硬度、耐磨性均高于纯金镀层，可使电接触点使用寿命显著提高。采用 Ag-石墨、Ag-La_2O_3 等复合镀层可使电接点的使用寿命明显增加，抗电烧蚀性能提高。Ag-Ce_2O_3 复合镀层可提高电插拔件的使用寿命，还能节约贵金属。

4）分散强化合金镀层 复合镀层应用的另一重要领域是分散强化合金镀层。以金属粉作为分散微粒，悬浮在电镀液中并与基质金属共沉积，即可获得金属微粒弥散于另一金属之中的复合镀层。然后将复合镀层进行热处理，可得到一定组成的新合金镀层。通过这种方法可以得到从水溶液中难以共沉积的合金镀层。

例如，在瓦特镍镀液中加入铬粉（微粒约为 5 μm），即可得到 Ni-Cr 复合镀层，在经过 1 000℃以上的热处理，就得到了 Ni-Cr 合金镀层。又如，将钼、钨等耐热金属粉加入到镀铬溶液中，获得的复合镀层在 1 100℃下进行热处理，就可获得 Cr-Mo 和 Cr-W 等分散强化合金镀层。

5）防护性复合镀层 早在 20 世纪 60 年代为了改善和提高铜/镍/铬体系的耐蚀性，就研究采用了镍封和缎面镍做中间层以代替金属镍层。它是将非导电微粒如 SiO_2、SiC、$BaSO_4$、TaO_2 等加入到镀镍溶液中，获得了 Ni-SiO_2、Ni-SiC、Ni-$BaSO_4$ 等复合镀层。当继续镀铬时就得到了微孔铬或微裂纹铬，它使真实腐蚀电流密度大大下降，于是能将该体系的耐蚀性提高 3～5 倍。

另外，在镀锌溶液中加入固体微粒如 SiC、SiO_2、TiO_2、ZrO 等，可得到耐蚀性高的复合镀层 Zn-SiC、Zn-SiO_2、Zn-TiO_2、Zn-ZrO_2 等，该类复合镀层与锌镀层相比，其耐蚀性都有很大的提高。

6）装饰性复合镀层 若在瓦特镀镍溶液中加入粒径为 3 μm 的 α-Al_2O_3 为分散相，再加入光性强的表面活性剂，它既能促进微粒进行共沉积，同时由于 α-Al_2O_3 微粒上吸附了荧光表面活性剂，使复合镀层具有荧光彩色。

另一方法是以三聚氰胺树脂为颜料，而以柠檬黄、橙、粉红等有机荧光颜料作为分散相，用复合电镀的方法可以获得相应颜色，并在夜间发出荧光彩色的镍镀层。荧光粒子在复合镀层表面的比例约占 80%。为了防止荧光粒子从镀层表面脱落，可在复合镀层的表面再镀一层薄金（0.2～0.5 μm）。荧光彩色复合镀层可以作为金属荧光板、汽车和摩托车的尾灯等，以节约能源。

7）其他类型的复合镀层 目前复合镀层逐渐向功能应用方面发展。由于利用复合电镀的方法制备某些特殊功能材料比较方便。如用镍作为基质金属，以 CdS、CdTe 等为分散相进行的共沉积，得到的复合镀层可作为光敏元件。用镍或镍钴合金为基质金属，复合以陶瓷粉、CeO_2 等微粒得到的复合镀层有很好的耐高温特性，可用于航空航天。用镍复合 ZrO_2、WC 等得到的复合镀层，可用来做电解电极，以提高催化活性等。这说明通过复合电镀的方法进行材料组合，就能提供改善性能和开发新的应用领域，并提供了无限可能。

16.5 复合电镀工艺

复合电镀虽然和电镀有很多相似之处，但还存在着较多的差别。总的来说，影响复合电镀的因素更多，更复杂，工艺上也更困难一些。

（1）复合镀液与基质金属

复合电镀工艺研究和应用的起点，往往是利用原有的，已经比较成熟的各种镀液，加入适宜和适量的固体微粒，并使之均匀悬浮，然后在通常使用的条件下进行电镀试验。这种探索是否成功，在很大程度上取决于固体微粒在溶液中能否较长时间均匀悬浮，当获得初步成功后，还要观察这种混合镀液随时间的稳定性。

复合镀液中可使用的基质金属或合金很多，但应用最早和最多的是金属镍或其合金，这是由于镀镍应用的比较广，且镍镀层具有很多优点，而工艺上也不太复杂，至今还是应用最广泛的基质金属。其次还有钴、铁、锌、金、银等及其合金。

复合镀液中的基本成分和电镀该金属（或合金）使用的成分基本相同，但其中需要加入适宜的固体微粒，并在工艺条件方面需要进一步探索。在镀液的基本成分中通常还需要选择适宜的添加剂和分散剂。

1）添加剂 在复合镀液中加入添加剂的目的是为了容易获得分散均匀的微粒，并可得到具有一定含量的复合镀层。因而要对微粒表面进行改性，以促进和改善微粒在镀液中的分散性能，并且能够形成共沉积。在含有较大微粒（微米级）的镀液中，多用搅拌或超声波分散的方法。此时，添加剂的主要任务是促进微粒共沉积。

通常使用的添加剂有三种类型，即表面活性剂型、有机化合物型和无机离子性。一般表面活性剂用的较多，它能降低镀液和微粒之间的表面张力，有利于微粒的润湿，从而为共沉积提供了有利条件。

但如果使用纳米级粉、石墨或氟化石墨粉等时，则由于大多数情况下会发生团聚，于是促使微粒的分散性成为关键。

2）分散剂 利用表面活性剂对微粒进行改性，以实现均匀分散和稳定悬浮，为在复合镀层中均匀分散创造条件。常用的表面活性剂均含有亲水基团和亲油基团，其亲水性的亲水基与亲油性的亲油基的强弱，通常用亲水亲油平衡值（HLB）来表述。通过实验认为 HLB 值在 11～15 之间的表面活性剂比较适合，在该范围内的表面活性剂均有较好的润湿性、渗透性、分散性、水溶性和悬浮性。

（2）复合镀液与固体微粒

要制备复合镀层，就必须在一般的电镀溶液中加入所需的固体微粒，并要求固体微粒能够均匀悬浮在镀液中。要满足以上条件，就需要通过各种不同的措施，使固体微粒满足以下条件。

1）使固体微粒呈悬浮状态　通常是加入能使微粒能悬浮的添加剂，并通过搅拌等措施使微粒能够均匀分散于镀液中。

2）微粒的粒度应适当　微粒的粒度过粗，即微粒尺寸太大，将不易包裹在镀层中，并会造成镀层粗糙；粒度过细，则微粒在溶液中容易结块，从而使微粒在镀层中分布不均匀。一般常使用的粒度为0.1～10 μm之间。

3）微粒应亲水　这一点对于疏水微粒如氟化石墨、聚四氟乙烯等微粒特别重要。通常微粒在加入镀液前，需用表面活性剂对其进行润湿处理，已被润湿的微粒还要进行活化处理。活化后，用水清洗数次，清洗后的微粒其表面应呈中性。此时再用少量镀液混合并充分搅拌，使其被镀液润湿，最后将处理好的微粒倒入镀液中。

4）微粒应带电荷　为了使微粒带电荷，最好使其带正电荷，方法之一是在镀液中添加阳离子表面活性剂。例如，在瓦特镍镀液中进行镍-碳化硅共沉积时，加入一定量的氟碳型表面活性剂，对碳化硅的共沉积有极好的促进作用。

固体微粒在镀液中，往往吸附一定量的离子，而使其表面带有一定量的电荷。通常微粒表面会吸附金属离子和氢离子，使微粒表面带正电荷。若微粒表面带正电荷，就容易吸向阴极，越容易共沉积，这样复合镀层中的微粒就含量高；相反，微粒在镀层中就含量低，甚至不可能共沉积。研究发现在瓦特镍镀液中加入微粒氧化铝后，氧化铝表面强烈地吸附了镍粒子，由于微粒表面带正电荷，容易被吸附在阴极表面，所以容易得到镍-氧化铝复合镀层。但在硫酸铜溶液中，氧化铝微粒吸附铜离子的能力很弱，所以发现氧化铝和铜共沉积很少。当在镀液中加入 Tl^+、Rb^+ 等离子后，由于这些粒子容易被氧化铝表面吸附，使氧化铝带正电荷，明显地促进了氧化铝的共沉积。许多能被微粒吸附的阳离子，特别是一价的阳离子如 Tl、Rb、Ti 等以及 Cs，均会对复合过程有促进作用，有利于形成复合镀层。

5）微粒应具有一定的含量　镀液中固体微粒的含量对共沉积也有一定的影响，通常是随镀液中微粒悬浮含量的增加，微粒的共沉积量也增加，但并不是正比关系。参看图7.1-11。

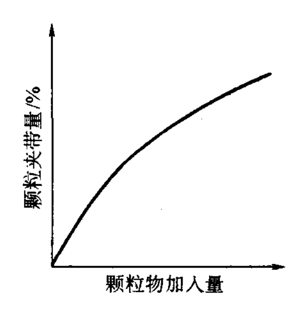


图 7.1-11　镀液内微粒的加入量对复合镀层夹带量的影响

以镍基碳化硅复合镀层为例，见表 7.1-106。

表 7.1-106　镀液中碳化硅含量与镀层中碳化硅含量的关系

组成及工艺条件	1	2	3	4
镀液中含 SiC/$g\cdot L^{-1}$	10	20	50	100
电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	3	3	3	3
镀层中 SiC 含量(质量分数)/%	11.5	15.7	19.2	25.0

此外，微粒本身是否导电，也能影响微粒的共沉积。若微粒导电，一旦被镀层捕获，它和基质金属一样成为阴极的一部分，在它的表面也能引起金属共沉积。因此，这种共沉积的镀层表面往往是包覆的。在 Ni-BC 复合电沉积过程中，可清楚地看到这种情况。若微粒导电且微粒直径较大时或电流密度较高时，由于微粒表面电流容易集中，于是在复合镀层表面成瘤状，而使镀层变粗糙。当非导电微粒共沉积时，镀层表面的微粒总是裸露的，随着电沉积过程的进行，微粒逐渐被掩埋，而新吸附的微粒又被裸露。

目前，已在复合镀层中能达到规模生产的固体微粒主要有：Al_2O_3、BN、SiC、MoS_2、PTFE、石墨、金刚石等比较少数的几种，这些微粒材料通过批量生产，已达到比较熟练和成熟阶段。

(3) 复合电镀工艺条件对复合镀层的影响

1）电流密度的影响　通常是随电流密度的提高，微粒共沉积量也增加，但达到一定数值后，继续升高电流密度，共沉积量反而下降。随电流密度提高，微粒共沉积量增加的原因，可能是由于金属和微粒不断共沉积，于是金属和微粒间接触面增大，微粒附着强度增加，因而搅拌产生的冲击力使微粒离开表面的概率减小，容易被金属捕获。若电流密度过高，由于金属的析出速度随电流密度增加而增加，而微粒的吸附速度在其他条件不变的情况下是一定的，所以镀层中微粒的相对含量有所降低。见图 7.1-12。

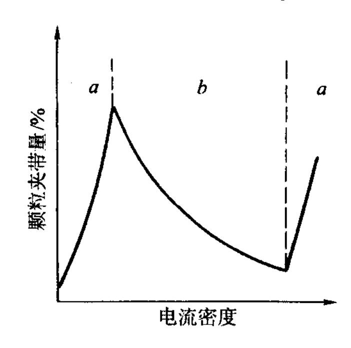


图 7.1-12　电流密度对复合镀夹带量的影响

a—电化学极化区；b—浓度极化区

2）pH 值的影响　pH 值对微粒共沉积的影响，随复合电镀液体系的不同有明显的差别。如电沉积 $Co\text{-}Cr_2O_3$ 复合镀层时，镀液的 pH 值对镀层中的氧化铬几乎没有影响。而对于电沉积 $Ni\text{-}MoS_2$ 复合镀层时，MoS_2 的共沉积量随 pH 值降低而呈直线上升的趋势。但对于电沉积 $Ni\text{-}Al_2O_3$ 时，Al_2O_3 的共沉积量却随 pH 值降低呈现降低的趋势。

3）搅拌强度的影响　在复合电镀过程中，为了使固体微粒均匀的悬浮在镀液中，经常采用搅拌或悬浮循环等方法。对镀液搅拌强度的大小，也会影响微粒的共沉积量。若提高镀液的搅拌速度，会使微粒向镀层表面碰撞概率增大，所以微粒的共沉积量随搅拌强度增加在某种程度上也会增加。但若搅拌强度很高时，使被吸附在电极表面上的微粒被冲刷下来的几率也增加了，因此微粒的共沉积量反而会降低。所以复合电镀过程中，镀液的搅拌速度应该适当。见图7.1-13。

4）温度的影响　镀液的温度对微粒共沉积也有影响，一般说来，温度升高，溶液黏度下降，微粒容易沉积；另一方面由于微粒对电极表面的粘附性减弱，又使微粒共沉积量降低。所以镀液温度的变化对有些复合电镀体系的影响比较复杂，规律性不明显。

此外，超声波、脉冲电流、换向电流和磁场对电沉积复合镀层也均有不同程度的影响。



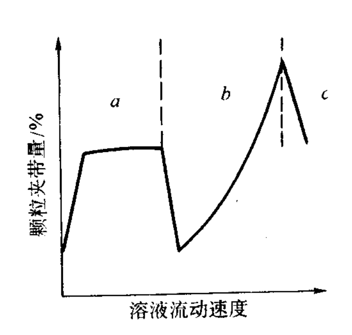


图 7.1-13 搅拌速度对复合镀夹带量的影响

a—层流区；*b*—过渡区；*c*—湍流区

16.6 典型复合电镀工艺举例

(1) 镍基复合电镀

由于镍镀层具有良好的耐高温、耐磨和耐蚀等特性，其工艺又比较简单，所以应用范围较广。因此，镍基复合镀层是研究和使用的最早的、也是最广泛的复合电镀层。通常使用的镀镍溶液体系有两种，即瓦特镀镍液和氨基磺酸盐镀镍液。

镍基耐磨、减摩复合电镀工艺见表 7.1-107。

表 7.1-107 镍基耐磨、减摩复合电镀工艺 g·L^{-1}

成分及工艺条件	二硫化钼分散相	碳化硅分散相	聚四氟乙烯分散相
氨基磺酸镍 [$Ni(NH_2SO_3)_2$]	320		
硫酸镍 ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)		250	80
氯化镍 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)		60	45
硼酸 (H_3BO_3)	34	35	
二硫化钼 (MoS_2)	0.25 ~ 20		
碳化硅 (SiC)		50	
聚四氟乙烯 (PTFE)			60
pH 值	2 ~ 5	4.2	4.2
电流密度/A·dm^{-2}	2 ~ 3	3	4
温度/℃	45 ~ 55	45 ~ 48	50

镍基自润滑复合电镀工艺，见表 7.1-108。

表 7.1-108 镍基自润滑复合电镀工艺 g·L^{-1}

成分及工艺条件	氮化硼分散相	氟化石墨分散相	氟化石墨分散相
硫酸镍 ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$)	250	250	
氨基磺酸镍 [$Ni(NH_2SO_3)_2$]			220 ~ 280
氯化镍 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)	45	45	25 ~ 35
硼酸 (H_3BO_3)	40	40	35 ~ 45
氮化硼 [BN (0.5 μm)]	30 ~ 50		
氟化石墨 [$(CF)_n$ (< 0.5 μm)]		30 ~ 50	20 ~ 50
添加剂	1.0 ~ 1.5	1.0 ~ 1.5	
pH 值	4.3	4.3	3.5 ~ 4.5
温度/℃	50	50	35 ~ 45
电流密度/A·dm^{-2}	10	10	1 ~ 2
时间/min	20	20	20

以上工艺得到的复合镀层为 Ni-BN (体积分数 12%)，Ni-$(CF)_n$ (体积分数 6.5%)。

(2) 钴基复合电镀工艺

钴基耐高温复合镀层 Co-Cr_3C_2，在高温 800℃下仍具有很高的耐磨性能。Co-SiC 复合镀层也有良好的耐磨性。见表 7.1-109。

表 7.1-109 钴基高温耐磨复合电镀工艺 g·L^{-1}

成分及工艺条件	Cr_3C_2 分散相	SiC 分散相
硫酸钴 ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$)	430 ~ 470	300 ~ 450
氯化钴 ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)		20 ~ 40
氯化钠 (NaCl)	15 ~ 29	
硼酸 (H_3BO_3)	25 ~ 35	30 ~ 40
碳化铬 [Cr_3C_2 (平均粒径 2 ~ 4 μm)]	350 ~ 450	
碳化硅 [SiC (平均粒径 2 ~ 6 μm)]		40 ~ 50
pH 值	4.5 ~ 5.7	3 ~ 5
电流密度/A·dm^{-2}	1.7	2 ~ 6
温度/℃	30 ~ 65	30 ~ 60
搅拌	机械式，连续	机械式，连续
镀层	Cr_3C_2 30% (体积分数)	

(3) 锌基复合电镀工艺 (表 7.1-110)

表 7.1-110 锌基复合电镀工艺 g·L^{-1}

成分及工艺条件	苯乙烯 – 丁二烯共聚物(SB)	环氧树脂粒子
氯化锌 ($ZnCl_2$)	150	120
硫酸锌 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	350	450
氯化铵 (NH_4Cl)	180	15
硼酸 (H_3BO_3)		30
SB 共聚物	15	
环氧树脂粒子		15
pH 值	4.5 ~ 5.0	4.5 ~ 5.0
电流密度/A·dm^{-2}	2	15
温度/℃	30	50

(4) 金基复合电镀工艺 (见表 7.1-111)

表 7.1-111 金基自润滑复合电镀工艺 g·L^{-1}

成分及工艺条件	二硫化钼分散相	氟化石墨分散相
金(Au)[以 $KAu(CN)_2$ 形式]	10	5 ~ 7
柠檬酸 ($H_3C_6H_5O_7$)	100	100 ~ 120
氢氧化钾 (KOH)	50	4 ~ 6
柠檬酸铵 [$(NH_4)C_6H_5O_7$]		2 ~ 3
促进剂 [MN-MoS_2 (≤1 μm)]	1.0	
氟化石墨 [$(CF)_n$ (≤0.5 μm)]		30 ~ 50
pH 值	4.8 ~ 5.4	4.8 ~ 5.4
温度/℃	30 ~ 50	30 ~ 40
电流密度/A·dm^{-2}	0.1 ~ 0.5	0.06 ~ 0.13
搅拌	机械式	板泵连续搅拌
镀层	含 MoS_2 (质量分数 4.23%)	含 $(CF)_n$ (质量分数 8% ~ 12%)



(5) 铬基复合电镀工艺（表 7.1-112）

表 7.1-112 铬基耐磨复合电镀工艺 g·L⁻¹

成分及工艺条件	碳化硅分散相	三氧化二铝分散相
三氧化铬（CrO_3）	250	250
硫酸（H_2SO_4）	2.5	2.5
三价铬离子（Cr^{3+}）	2~5	2~5
稀土添加剂	1.0~1.5	1.0~1.5
碳化硅[SiC(0.5 μm)]	300~400	
三氧化二铝[Al_2O_3(0.5~2.0 μm)]		400
温度/℃	40~45	40~45
电流密度/A·dm⁻²	15~25	15~25
搅拌	机械时，连续	机械时，连续

16.7 复合电镀的发展

采用复合电镀的方法，可以得到各种不同性能的复合镀层。由于复合镀层可以含有各种不同的金属或合金以及各种不同类型的微粒，其适应性和实用性更加宽广，可变性和可操作性十分广泛，在一定程度上极大的增强了人们控制材料各种特性的能力。

通过电沉积方法来制备复合材料是比较方便而经济的工艺技术。与热加工方法相比，设备投资少、工艺比较简单、生产费用低、能源消耗少和原材料利用率较高等优点。所以说，复合电镀技术为改变和调节材料的物理、化学、力学等性能方面创造了有利的途径。

近几年来，复合镀技术又有了新的发展，如复合电刷镀和化学镀复合镀等新技术研究和应用，大大的丰富了复合镀技术内容，为制造各种新型的复合材料增加了新生力量，其应用将会更加广泛。

17 非晶态电镀

“非晶态”是相对晶体而言，也是物质结构存在的一种状态，它没有晶体那样的原子有序结构。而是一种长程无序、微观短程有序的结构。非晶态合金是多种元素的固溶体，它的化学组成也有特殊性，所以非晶态材料的物理、化学性能比相应的晶体材料具有更优异的特性。这是由于：

1）它不存在结晶金属具有的晶界、位错和偏析等缺陷，表现出各向同性结构，这是结构上的特殊性；

2）非晶态合金是多种元素组成的固溶体，这是化学上的特殊性。

正是非晶态合金具有的这种结构和化学组成的特殊性，决定了它所具有的优异性能。如高强度、高韧性、高硬度、高耐磨、高超导、高透磁率和高耐蚀性等。非晶态材料的特性和应用，引起人们的广泛重视，近几年来发展很快，已被认为是具有广阔的发展前景。

制备非晶态材料的方法有好多种，如电镀、化学镀、液态急冷法、离子注入法、气相沉积法等。电镀法具有设备简单、耗能低、操作方便，且比较容易获得各种组成的非晶态合金，镀层结构可以连续地由晶态转变为非晶态，并可连续作业进行大批量生产。

17.1 非晶态合金镀层的类型和特点

非晶态合金镀层从元素组成来看可分为两大类。一类是金属－金属型非晶态合金，通常是由铁族元素与钼、钨和铼等元素共沉积得到。以上这些高熔点金属或稀土元素是不能从水溶液中单独沉积出来的，但可与铁族金属发生诱导共沉积，如形成的Fe-Mo、Fe-Mo和Ni-Mo等均为诱导共沉积非晶态镀层。另一类是金属-非金属型合金，一般是通过电镀或化学镀的方法得到，即在铁族或过渡元素中加入非金属元素磷、硼、碳和硫等制得的非晶态合金，如Ni-P、Co-P、Co-B、Cr-C和Cr-H等，目前研究和应用最多的主要是镍-磷合金。非晶态镀层的种类见表 7.1-113。

表 7.1-113 电镀非晶态镀层的种类

Ni-W	Ni-P	Ni-H	Bi-S	Ir-O
Co-W	Fe-P	Nd-H	Bi-Se	
Fe-W	Co-Ni-P	Cr-H	Cd-Te	
Ni-Mo	Co-Zn-P	Cr-W-H	Cd-Se-S	
Co-Mo	Ni-S	Cr-Mo-H	Si-C-F	
Fe-Mo	Co-S	Cr-Fe-H		
Co-Ti	Cr-C			
Co-Re	Pd-As			
Cu-Zn	Ni-B			
Pt-Mo	Co-W-B			
Fe-Cr	Ni-Cr-P			
Fe-Cr-P	Ni-Fe-P			
Fe-Mo-W				
Al-Mn				

非晶态合金的特征，可从X-衍射曲线上能够很明显的看出来，以Ni-P合金为例，见图 7.1-14。

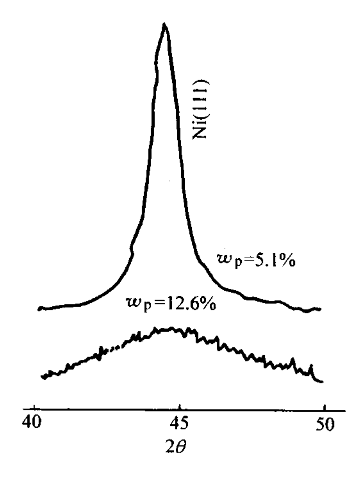


图 7.1-14 含P量不同的Ni-P合金的X-衍射曲线

由试验可知，在Ni-P合金中含P质量分数较低时为晶态，在衍射曲线上为有很明显的尖峰，这是晶态表现的特征；含P量高时变为非晶态，在衍射曲线上表现为馒头状；这在衍射曲线上很容易辨别出来。

另外，非晶态合金的生成不仅与合金镀液的成分有密切的关系，还与电沉积条件有很大影响。当控制电沉积条件时，就可以使合金镀层的结构连续发生变化，可由晶态转变为非晶态，也可能由非晶态转变为晶态，这是非晶态电镀的重要特征之一。合金镀液温度的变化或pH值的变化，也同样对镀层结构有很大影响。

17.2 非晶态合金电镀工艺

通常的非晶态合金镀层，可以比较容易的从诱导共沉积获得，如铁族金属（Fe、Co、Ni）可与P、Mo、W、Re等金属形成的合金，Ni-P、Co-P、Fe-P、Ni-Mo、Co-Mo、Ni-W和Co-W等。以Ni-P合金为例，一般是在含有镍盐的溶液中加入适量的含磷化合物（次磷酸盐或亚磷酸），并在适当的工艺条件下就能得到非晶态合金镀层。电镀Ni-Mo和Co-Mo非晶态合金可用柠檬酸铵作络合剂；电镀Fe-Mo非晶态合金可



选用柠檬酸盐作络合剂，温度要控制在 30～50℃；电镀 Fe、Co、Ni 与 W 形成的合金可以选用 80℃的柠檬酸和酒石酸络合剂的高温镀液；电镀 Co-Re 合金也可选用柠檬酸铵电镀液。从而可以看出，要想得到某种非晶态合金的镀层，就需要选择不同的电镀液和适宜的工艺条件。下面是几种非晶态电镀工艺，见表 7.1-114 和表 7.1-115。

表 7.1-114 几种非晶态电镀液的组成及工艺条件（1） $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	N－P	N－P	Fe－Mo	Cr－C
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）	150	170		
氯化镍（$NiCl_2 \cdot 6H_2O$）	45	20		
磷酸（H_3PO_4）	50			
亚磷酸（H_3PO_3）	40			
次磷酸（$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$）		35		
硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）			76	
钼酸钠（$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$）			40	
柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）			30	
铬酐（CrO_3）				200
硫酸铵[$(NH_4)_2SO_4$]				5.4
柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]				300
硼酸（H_3BO_3）		20		
pH 值	1	1.5～2.3	3～5	8
温度/℃	75～95	60～80	35	60
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	2～20	1～1.5	1～15	100～200

表 7.1-115 几种非晶态电镀液的组成及工艺条件（2） $g \cdot L^{-1}$

镀液组成及工艺条件	Co－W	Ni－W	Ni－W－B	Ni－W－P
硫酸钴（$CoSO_4 \cdot 7H_2O$）	28	20	20	
硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 6H_2O$）				50～100
钨酸钠（$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$）	6.6	80	80	80～180
过硼酸钠（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）			10～40	
次磷酸钠（$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$）				5～40
柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）	23.2			120～210
柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）		50	50	
硫酸钠（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）	95			
硼酸（H_3BO_3）	30～32			
氯化钠（NaCl）	12			
pH 值	7.5～9.0	5.7	5.8	6～7
温度/℃	50	45	45	55
电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	2.5	4～10	3～10	1～2
合金成分质量分数/%		W44.5～45.3		

17.3 非晶态镀层的形成和沉积原理

非晶态镀层晶核的形成过程和成长过程与晶态是有所不同的，电沉积时形成晶核的速度与过电位有密切关系。晶核的临界尺寸愈小，它的形成功也愈小，则晶核的形成速度愈快。由试验可知：非晶态镀层的晶核形成的尺寸需在 2 nm 以下。由此，非晶态形成的条件则要求吸附在电极表面上中性原子的饱和度以及电极的过电位必须大到足以使所谓“晶核”的临界尺寸小于 2 nm，即是在短程有序的范围内。这时的“晶核”形成速度较大，而且“晶核”的生长也受到抑制，生长的速度非常小，甚至无法生长，而以反复的形成新的“晶核”来维持镀层的生长。

从而可看出，形成非晶态合金的主要条件是电沉积时需要有大的过电位，才能有效的生成细小而众多的“晶核”。其次，获取非晶态的另一重要条件是在电极上有大量氢析出，这是因为大量氢气的析出，会阻耐析出金属原子的规则排列，从而成为非晶态。

日本一学者曾提出金属和非金属类形成非晶态合金镀层的成长理论名为“晶体生长阻止理论”。该理论认为在金属结晶成长时，结晶生长的活化点上非金属原子（如磷、硼等）的吸附阻耐了结晶的生长，引起晶体点阵得畸变，使原子的规则排列变的无序，从而形成非晶态镀层。

非晶态合金的“晶核”尺寸，以 Fe-W 非晶态合金镀层为例，见图 7.1-15。

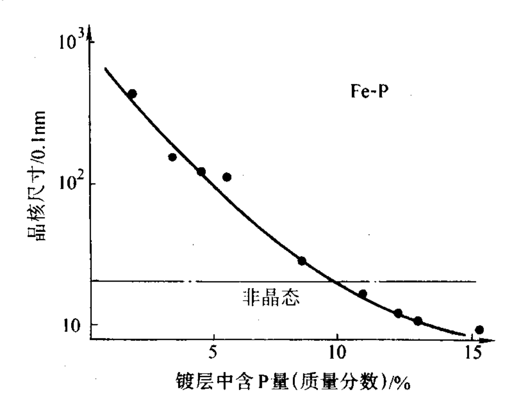


图 7.1-15 Fe-W 非晶态镀层的“晶核”尺寸

17.4 非晶态镀层的特性和应用

非晶态合金镀层是一种亚稳态，在室温条件下与平衡的晶态之间存在着较大的自由能差，一旦条件发生变化就会转变成晶态。一般可通过提高晶化温度和玻璃化温度的方法，来改善非晶态合金的稳定性。

非晶态合金的形成与合金的成分含量有密切关系，以铁族元素（Fe、Co、Ni）和 P、B、Mo、W 组成的二元合金为例，这些合金在电镀过程中，只要 P、B、Mo、W 的含有率达到某一值之上，就可获得非晶态合金镀层，其含量范围是：P、B 为 20%～27%（原子分数）；Mo、W 为 22%～25%（原子分数）。

（1）物理性能

非晶态合金具有很多优异的物理性能。许多非晶态合金如 Ni-P、Fe-P、Co-P、Co-Ni-P 等具有良好的电磁性能，可作为矫顽力低，导磁率高的材料。

一般说来，非晶态的电阻比相应的晶态电阻高一个数量级，而且电阻的温度系数非常小。这一特征改进了导磁率的频率特性，利用非晶态合金的磁性制作变压器磁芯，可减轻窝电流的损失。因此，可以利用非晶态合金磁性材料代替硅钢片来节约电能，可节省电力消耗 1/5。

有些非晶态合金还表现出良好的超导性，如 Ni-Si-B 和 Mo-Si-B 等合金的临界温度为 4.2 K 以上。此外，非晶态合金还具有热膨胀率随温度变化很小的特性；有的合金镀层还具有耐放射线照射的特性等。

（2）力学性能

从非晶态合金结构上看出，非晶态变形困难、硬度高，例如非晶态 Ni-P 合金具有比较高的硬度，镀层经热处理后，



其硬度还会明显增加，可由500HV升高至1 000HV以上，而且耐磨性也提高了。其他还有如Ni-B、Fe-B、Ni-W等合金镀层的硬度比Ni-P还高，经热处理后则更高。

非晶态合金的原子之间结合力一般比晶体强，因而它的机械强度大，而且韧性高。

(3) 耐蚀性

非晶态合金镀层还具有优异的耐蚀性，在许多严酷腐蚀条件下需使用高耐蚀的非晶态合金镀层。由试验可知，由金属和非金属形成的非晶态合金，一般都表现出比晶态较好的耐蚀性，例如含P质量分数在10%～11%非晶态的Ni-P合金比晶态的Ni-P（含P量低）合金具有更优异的耐蚀性。Fe-P非晶态合金等也得到同样的试验结果。其耐蚀性较高的原因：

1）非晶态合金是均匀的单相，它不存在晶体固有的缺陷，而晶体的缺陷通常是腐蚀的活性点。非晶态合金的表面容易生成稳定、均一的钝化膜，从而可提高了耐蚀性。

2）非金属元素能显著地提高了非晶态合金本身的反应活性，促进了腐蚀过程中金属元素的溶解，使非金属元素（如P、B、S等）在表面浓缩富集，从而提高了非晶态合金的自钝化能力与耐蚀性。

至于金属和金属形成的非晶态合金，如Fe-Mo、Fe-W、Fe-Cr和Ni-Mo-W等，这类合金多为诱导共沉积获得的，其耐蚀性也比晶态合金的耐蚀性要高得多。这类非晶态合金具有优良耐蚀性的原因：主要是由于非晶态镀层的均一单相结构，无晶体缺陷，表面易形成稳定的钝化膜，从而提高了耐蚀性。

17.5 非晶态合金镀层的发展

由于非晶态合金镀层具有许多优异的特性，所以对其进行的研究和应用也越来越广泛。现在已经有很多非晶态合金镀层在积极研究，有的已在工业上得到应用，如Ni-P、Ni-B、Co-P、Co-Mo、Ni-W、Ni-Mo、Fe-W、Fe-Mo、Ni-W等二元合金以及Ni-W-P、Ni-W-B和Co-W-P等三元非晶态合金。

Ni-P非晶态合金的研究和应用较早，应用面也较广。Ni-W合金具有良好的耐蚀性、耐热性、高硬度和耐磨性，可作为轴承、活塞、气缸等材料用于汽车、机械、电子和石油工业。该镀层经热处理后，其硬度能达到1 350HV，所以可作为代铬镀层，寿命能提高一倍以上。另外，Ni-W合金在酸性溶液中耐蚀性很高，若在合金中加入第三种元素硼后，得到的Ni-W-B非晶态三元合金其性能比Ni-W合金更优异。

Ni-Co、Co-Mo和Ni-Co-P非晶态合金都具有结晶致密、耐蚀性好、硬度和耐磨性较高，还具有很好的电催化活性，能明显地降低析氢过电位，有利于降低槽压，减少能耗，可望代替电解用的铁阴极和石墨电极，成为较理想的电催化阴极。

Co-W非晶态合金硬度大、耐蚀性强、耐热性优良，也具有良好的电催化活性和电磁性能，在化工和电子工业由良好的应用前景。Ni-Fe、Ni-Co、Ni-P和Ni-Mn合金也都具有良好的磁性能，可作为磁性材料用于电子工业。利用非晶态合金优良的磁性能，还可制作磁鼓、磁盘和磁性记忆材料，目前已获得了较多的应用。

上面所举实例仅是非晶态合金研究和应用的很小部分，随着科学技术和现代工业的迅速发展，许多非晶态合金的功能正在不断地得到开发和应用，并将会取得更快和更大的发展。

编写：屠振密（哈尔滨工业大学）

第2章 电 刷 镀

1 电刷镀技术发展概况

电刷镀技术是表面工程的重要组成部分，是电镀技术的发展方向之一。已在机械、电子、交通、矿山、纺织、化工等民用领域以及军事装备维修尤其是野外抢修中得到广泛的应用，并创造了巨大的经济效益和军事效益。

电刷镀发展到今天，已经从传统的维修工作向表面强化，表面防护，表面装饰、功能性涂层制备等方向发展。在镀液、工艺、复合电刷镀、强化机理等方面作了大量工作。

(1) 电刷镀溶液

电刷镀溶液制备是电刷镀的关键技术之一。电刷镀溶液的研究与开发非常活跃。目前商品化的电刷镀液达130余种，新品种的开发主要集中在合金镀液、复合镀液、非晶态镀液及无毒镀液的研制方面。

1) 合金电刷镀液　合金镀层具有许多单一金属镀层难以达到的性能，比单一金属更能满足对金属表面的各种要求。常用的二元合金电刷镀液有Ni-P、Ni-W、Ni-Co合金镀液，还有如Co-Mo、Co-W低磷镍合金电刷镀液，以镍或镍钴的硫酸盐为主盐，金属离子浓度为60～72 g/L，所制备的镀层硬度为600～850HV，电刷镀层虽不是非晶态合金，但性能优良，适用于耐磨环境。Co-Mo、Co-W电刷镀层组成为Co-12Mo、Co-12W，镀层厚度为0.5 μm时，用作热模具的使用寿命提高1倍以上。三元合金镀液有Ni-W-Co、Ni-W-P、Ni-Fe-W、Ni-Fe-Co等，还有Ni-Fe-W-S多元合金电刷镀液。

2) 非晶态电刷镀液　非晶态合金电刷镀层有优良的物理性能、力学性能和化学性能，因此非晶态电刷镀液也是研究的热点，最常见的是Ni-P非晶态电刷镀液。对Ni-P电刷镀液组成、工艺参数对磷含量、沉积速度、镀层性能的影响进行了大量研究。合金镀液适宜的配方为$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 200～250 g/L，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 25～30 g/L，H_3PO_3 30 mL/L，H_3PO_4 60 mL/L，络合剂40 g/L，Na_2SO_4 40 g/L，pH为1.5，在最佳工艺条件下获得的镍磷合金电刷镀层呈非晶态结构，磷含量在6%～13%（质量分数）范围。研究了温度与Ni-P镀层结构的关系，结果表明，该电刷镀层为非晶态组织，完全晶化温度在400℃左右，随热处理温度升高，电刷镀层析出弥散相Ni_3P，产生弥散强化，使耐磨性增强。研究了Co-(3～5)W-(6～10)P电刷镀层性能，其效果优于Ni-P镀层，高温磨损抗力是$3Cr_2W_8V$钢的1.8倍，其原因是镀层在高温下产生晶化作用，有弥散相析出而造成二次硬化。Ni-P，Co-W-P等非晶态镀层也是如此。研究了稀土元素对Ni-P-Ce，Ni-Cu-P-Ce电刷镀层冲击磨损行为的影响，结果表明当Ce元素的加入增加了镀层的硬度，细化了镀层结晶形态，影响了镀层晶界、亚晶界等细微结构，减缓了镀层加工硬化程度，因而减弱了镀层磨损，明显提高了镀层耐冲击次数。稀土元素的加入，改变了镀层结构，从而优化了镀层性能，因此在表面涂层中的应用越来越普遍。

3) 无毒电刷镀液　有些电刷镀液含有毒成分，既不利于环保，也有害于操作者。采用氰化镀银法能获得优良的银电刷镀层，但氰化物的剧毒又是安全与环保的重大隐患。为此开发了无氰电刷镀银液，用有机或无机络合剂络合银离子，使其还原时具有银氰络离子类似的电沉积特性，从而获得同样性能的银电刷镀层。三价铬电刷镀液的开发也是镀液无害化的成功范例，其最大优点是无环境污染，是替代六价铬电刷镀液的理想电刷镀层。镀层耐磨性好，主要用于耐磨、防腐零件的修复和强化。目前，三价铬镀液种类较多，按络合剂可分为：甲酸盐体系、乙酸盐体系，甲酸盐-乙酸盐体系，氨基乙酸盐体系，草酸盐体系，次亚磷酸盐体系，六氰酸盐体系、EDTA体系等。其中既有单络合剂也有双络合剂，既有镀单铬的，也有镀铬合金的。近年来，使镀液低毒、无毒化是电刷镀液研究的主要关注点之一。

(2) 稀土元素在电刷镀中的应用

电刷镀过程中，随着金属离子的还原，有一定量的N、H、O进入电刷镀层，这对镀层性能有较大影响。加入稀土添加剂可与镀层中的氢、氧形成稀土氢化物、稀土氧化物或稀土氮化物。稀土氢化物的形成能减少镀层氢脆，提高镀层抗疲劳强度，增加安全厚度；稀土氧化物能减少镀层中片状氧化物造成的应力，消除分布在晶界的微量杂质的负作用，强化和稳定晶界；稀土氮化物能增强镀层强度、硬度、耐磨性和耐蚀性。稀土元素在相界、晶界的选择分布，能阻止晶粒长大，细化晶粒，还能在镀层表面形成富含稀土的合金层，该合金层被氧化后在基体表面形成致密的保护膜，从而提高镀层的抗氧化能力。稀土元素的加入还能提高镀层的生长速度。但稀土的强烈吸附作用可导致镀液中某些离子偏聚而影响电刷镀层的组织，从而影响镀层的性能。对Ni-P合金电刷镀层的研究表明，在电刷镀液中加入一定量稀土元素Ce、La后可显著提高镀层中的非晶态组织比例，但稀土过量则造成非晶态组织比例下降，从而影响电刷镀层性能。

目前应用较多的是在Ni、Ni-P、Ni-W-Co、Cu、Cr、Ni-Cu-P、Ni-Cu-P-MoS_2电刷镀体系，稀土元素一般是Ce、La、Sm，以其易溶于水的硫酸盐或氯化物形式加入电刷镀液。也有直接在电刷镀液中加入稀土氧化物制备复合电刷镀层的报道，在Ni-W-P-SiC复合电刷镀液中加入CeO_2制备CeO_2-Ni-W-P-SiC复合电刷镀层，该镀层镀态下为非晶态，200℃开始晶化，500℃完全转变为晶态，热处理对镀层表面形貌无影响，复合电刷镀层具有良好的稳定性。在Ni-W-B-MoS_2复合电刷镀液中加入CeO_2和B_4C，镀层耐磨性和热稳定性均有提高。对Ni-P-Ce和Ni-Cu-P-Ce镀层的冲击磨损机制研究表明，磨损初期为塑性变形，中期为片状剥落与点蚀，最后由于疲劳磨损、磨粒磨损及黏着磨损的综合作用导致镀层失效；稀土Ce的加入，减缓了镀层加工硬化程度，推迟了Ni-P-Ce黏着磨损的发生，明显提高了Ni-Cu-P-Ce镀层的抗冲击磨损性能，但未改变冲击磨损机制。在Ni-P合金电刷镀液中加入La、Ce的氯化物，镀层耐蚀性发生显著变化，耐蚀性提高的原因是稀土偏聚磷促进了电沉积过程中非晶态的形成。在快镍电刷镀液中加入适量的硫酸铈，能有效地提高镀层的硬度及其与基体的结合力，降低镀层孔隙率，增强耐蚀性。在Ni-P、Ni-Cu-P、Ni-Cu-P-MoS_2电刷镀液中加入适量La、Ce、Sm、Er的硫酸盐，能显著提高镀层沉积速度，其原因在于稀土元素的催化效应使得在电极表面放电的金属络合物转化为活性中间体的能量有所降低，从而加快了金属离子阴极还原速度，提高了金属还原电流密度，其次稀土元素能与有机酸络合剂形成稀土络离子，阻碍有机酸的解离，从而降低了电刷镀液中氢离子浓度，减小了氢气的析出，其结果是增加了阴极电流效率。

(3) 复合电刷镀

科学技术的不断发展与进步，对零件的表面性能提出了越来越高的要求，单一的电刷镀层已不能很好的满足民用及军事装备对零件表面性能的要求。复合电刷镀技术应运而



生，为电刷镀技术的应用拓宽了道路。合金镀、金属-非金属复合镀相继出现在电刷镀领域中，在镀液中加入不溶性的固体微粒，使其与金属离子发生共沉积而得到的复合电刷镀层实际上是一种金属基复合材料，不仅能够提高单一镀层的硬度、耐磨性和耐蚀性等常规力学性能，还能获得单一电刷镀层不具有的特殊性能。

电刷镀复合镀层是采用电刷镀工艺而获得复合镀层，这种工艺也称为复合刷镀。复合刷镀是复合电镀的一种，其本质都是通过电化学沉积在工件基体表面获得复合材料（复合镀层）。复合电镀是电镀历史发展上的里程碑，复合刷镀是复合电镀的新进展。它一产生就以其独特的优越性显示出强大的生命力，有着广阔的发展前景。

1）复合镀层的分类　复合镀层按其结构可分为层状镀层和组合镀层，所谓层状镀层是指由两种或几种金属元素依次沉积而形成的多层镀层。各层金属都具有本身的物理、化学和力学性能，例如硬度、耐磨性、耐蚀性、导电性，膨胀系数、摩擦因数等。当然层状镀层中的某一层或几层也可以是合金，例如二元合金有镍钨合金、铜镍合金、铜锌合金，铅锡合金，三元合金有钴镍磷合金、铅锡镍合金等。所谓组合镀层是指在金属镀液中加入不溶性固体微粒，使这些固体微粒与镀液中的金属离子共沉积并均匀弥散在金属镀层中。复合刷镀主要是指获得这种组合镀层的技术。

2）复合电刷镀的基本原理　复合电刷镀的基本原理与电刷镀的基本原理相同，都是金属离子在阴极的还原，复合电刷镀区别于普通电刷镀的主要特点在于。

① 在镀液中加入一定量的不溶性固体微粒并使其均匀地悬浮在镀液中。这些不溶性固体微粒能有选择地吸附镀液中的某种正离子，并伴随着被吸附的正离子参与阴极反应，反应的结果是将这些不溶性固体微粒与镀层金属一起沉积在工件上，获得复合镀层。

② 还有一部分没有吸附正离子的不溶性固体微粒，也随镀液输送到工件表面，它们虽不参与阴极反应，却能在阴极反应中嵌杂在镀层之中，与前者获得同样的弥散强化效果。

3）复合电刷镀中常用固体微粒　复合电刷镀溶液中加入的不溶性固体微粒可以是非金属元素，如石墨，金刚石微粉；也可以是无机化合物，如金属的氧化物（氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化铬），碳化物（碳化钨、碳化钛、碳化硅、碳化锆）、氮化物（氮化钛、氮化硼，氮化钨）、硼化物（硼化钛）、硫化物（二硫化钼）等；还可以是有机化合物，如聚氯乙烯、聚四氟乙烯、尼龙粉等。

固体微粒的选择主要是根据复合镀层的用途、镀液的字类、电刷镀工艺来选择其种类、性质，粒度和加入量。

固体微粒材料有的硬度高、耐磨性好；有的耐高温、有较好的热稳定性，有的耐腐蚀性好，有的自润滑性好。分散剂还有导电、不导电之分，活性、惰性之分，亲水、憎水之分。不导电微粒加入镀液会降低镀液的电导率和电流效率，因此应当控制加入量。活性微粒有较强的自催化能力，不宜用于化学镀。憎水性微粒不易在镀疱中混合和吸附，必须用表面活性剂处理后才能使用。

固体微粒的粒度一般在几微米到几十微米，尺寸太大不利于悬浮、吸附和复合沉积，尺寸大小容易凝聚成团，也不利于悬浮和沉积，粒度常选择 1 ~ 10 μm。

固体微粒的加入量直接影响复合电刷镀工艺质量和镀层性能，加入量过多影响镀层结合强度，加入量过少达不到制备复合镀层的目的，通常的加入量为每升几十克左右。

固体微粒都应经过表面酸洗和蒸馏水漂洗几遍，烘干后才能使用。如二硫化钼，要用丙酮泡后烘干。

复合电刷镀的研制在电刷镀技术研究中占有相当比重。复合电刷镀液中，基质金属主要有 Ni、Cu、Co、Fe、Cr、Au、Ag、Zn、Cd、Pb、Ni-Mn、Ni-Fe、Ni-B、Ni-P、Ni-Co、Ni-W、Co-B 以及其他多元合金等。为了得到具有不同特性的复合镀层，电刷镀液中需加入增强颗粒，后者按使用目的可分为以耐磨为目的的硬质颗粒，如陶瓷颗粒和以减摩为目的的软颗粒，如 MoS_2、PTFE 等，其他常用的还有金刚石、Cr_2O_3、BN、TiC、WC、Cr_3B_2、SiC、ZrB_2、TiB_2、BC、Fe_2O_3、BeO_2、B_4C 等。

（4）摩擦电喷镀技术

摩擦电喷镀是在综合槽镀、电刷镀、流镀等多项技术优点的基础上，新发展起来的一项金属电化学沉积技术，具有沉积速度快，镀厚能力强、镀层质量高等突出优点。

1）摩擦电喷镀技术的基本原理　摩擦电喷镀使用普通电刷镀电源或专用电源，各种适应工件外形的金属阳极，高离子浓度的镀液。工作时，工件接电源负极，阳极安装在镀笔上接电源正极，阳极与工件保持一定距离，镀笔上非导电材料制成的摩擦块紧贴工件表面。工件与阳极保持一定的相对运动速度，镀液通过镀笔杆输送到阳极，以一定的压力从阳极上的诸多小孔中喷洒到工件表面上。在电场作用下，镀液中的金属离子在工件表面还原，获得电子还原成金属原子形成镀层。与此同时，镀笔上的摩擦块随镀笔与工件的相对运动而产生摩擦，该效应能限制新形成的镀层晶粒长大和镀层表面氧化膜的形成，还能有效改善镀液的整平能力，能获得组织致密、晶粒细化、力学性能良好的镀层。

2）摩擦电喷镀技术的主要特点　摩擦电喷镀的阴阳极之间保持一定距离，距离大小可通过镀笔上的摩擦块调节。

摩擦电喷镀使用与工件表面形状相适应的金属阳极，阳极表面不使用任何包裹材料，阳极形状有多种多样，可任意选择。

由于阴阳极之间有一定的距离，且保持一定的相对运动速度，因而可使用更大的电流密度，这是镀层沉积速度快的主要原因。

镀液以一定压力喷洒在工件表面，金属离子供应充足，均匀，不会造成离子贫乏现象，镀液自动循环，连续供送，流量可调节。

摩擦块用致密坚硬、耐腐蚀、无污染的天然玉石或玛瑙石等材料制成，工作时，镀层边沉积、边摩擦，使被镀表面总保持新鲜状态。

（5）电刷镀层的抗疲劳性能

Ni-W（50），致密快镍等电刷镀层在中等载荷情况下能够承受一定的接触疲劳应力，这是由电刷镀层性能决定的。X-射线分析镀层的组织结构表明：Ni-W（50）和致密快 Ni 镀层均是单相的面心立方晶格，由 Ni-W，Ni-Co 结构可知，电刷镀层中 W、Co 的含量不会形成第二相，W、Co 固溶于 Ni 基体中，引起晶体点阵畸变，产生弹性应力场，不仅增加了位错运动的摩擦阻力，还会对位错有钉扎作用。电刷镀层组织为超细晶粒结构，这使其单位体积内的晶界大大增多，形变抗力增大，使镀层硬度提高。镀层中还存在大量的晶体缺陷，如高密度位错 10^{10} ~ 10^{12} 条/cm^2，层错和微孪晶等，降低了位错的易动性，使镀层得到了强化。电刷镀层的高硬度是镀层能承受接触疲劳应力的主要原因。

电刷镀层抗接触疲劳性能受多因素制约，如镀层表面硬度，残余应力分布、原始电刷镀层缺陷（网状裂纹、气孔、夹杂等）、电刷镀工艺、镀液成分等。

电刷镀层较薄时，表面虽有残余压应力，但镀层的原始裂纹密度较高，经接触疲劳试验表明，这时的寿命并不高。当厚度小于 0.005 mm 以下时，电刷镀层很快便沿滚道剥落。接触疲劳寿命不高的原因，一是镀层内部的微观裂纹较多，



并且这些部位就是镀层在接触应力场作用下产生的疲劳裂纹源及裂纹扩展途径；二是最大剪应力和正交切向应力作用在界面的薄弱区域，并与镀层和基体的界面效应所带来的应力集中相叠加，近表面赫兹应力调幅引起的镀层微观点蚀迅速扩展到基体与镀层的界面，从而加速了镀层的剥落。

当镀层厚度增加后，一方面赫兹应力最大值作用于镀层中，避开了界面薄弱区，同时镀层内部的压应力可以抵消一部分最大剪应力值；另一方面镀层内部原始裂纹密度降低，从而使电刷镀层抗接触疲劳性能提高。

Ni-W（50）镀层在0.02 mm左右，具有最高的接触疲劳寿命，尽管此时对应的镀层残余拉应力达最高，但由于镀层原始裂纹少，组织致密，表面硬度高，综合作用使镀层具有较高的接触疲劳寿命。当厚度超过一定的界限后，原始裂纹急剧增加，表面结晶粗大，甚至局部还有起皮现象，虽然这时对应的残余拉应力值不高，但是镀层中的这些缺陷加速了镀层在接触应力作用下的剥落。

致密快镍镀层在较宽的厚度范围内可以承受接触疲劳应力，具有较高的疲劳寿命，原因是镀层厚度小于0.08 mm时，均是残余压应力，当厚度大于0.08 mm时，具有较小的拉应力值；镀层厚度小于0.1 mm时，表面粗糙度可达$R_a0.8\ \mu m$以下，镀层中虽然也存在着一定数量的原始缺陷，但综合作用使得镀层能够在一定厚度范围承受接触疲劳应力。

在高载荷情况下，镀层抗接触疲劳性能急剧下降，这时的赫兹应力已超过了镀层的结合强度，故此时裂纹扩展迅速，镀层沿滚道整圈剥落。

（6）电刷镀非晶态镀层的性能

在常温条件下，应用电刷镀的方法，使用Co-Ni-P系列合金电刷镀液，可以获得非晶态电刷镀层，其中以低Co^{2+}浓度加入含铌添加剂的镀液获得的镀层性能最为优异，该镀层在常温和较高温度下均具有较高的硬度和良好的耐磨性。

Co-Ni-P非晶合金镀层的晶化温度为331.9°C，晶化后所析出相为fcc+第二相。

Co-Ni-P（低Co^{2+}浓度，含铌添加剂的镀液）非晶合金镀层的显微硬度随热处理温度（均保温30 min）的变化而变化。当温度低于300°C时，镀层的显微硬度值基本保持不变，其原因是300°C以下，镀层保持非晶态结构，非晶镀层如果没有晶化，则其硬度基本不变；331.9°C以上开始结晶。随温度进一步升高，一方面镀层中结晶的晶粒数目增加，晶粒细化；另一方面，镀层的晶化过程可能从表面开始，逐步向内部发展，由于表面晶化层具有较高的密度（非晶合金的密度比相应的晶态合金约小1%～3%），会对镀层内部密度较低的未晶化部分产生压应力，这两种因素的共同作用，使镀层在热处理温度300°C以上的显微硬度值增大，并于400°C时达到最大值（752HV0.05）。温度高于400°C时，镀层再结晶，使显微硬度下降较快。450°C以上，镀层的显微硬度再次增大，认为是析出第二相作用的结果。镀层开始晶化以后随温度的升高，其显微硬度受晶化速度、第二相析出量、再结晶速度等方面的影响，第二相析出造成镀层的弥散强化，使其硬度升高，再结晶使硬度降低。不同温度下，起主要作用的因素不同，因而引起镀层硬度变化的主要原因不同。当热处理温度高于500°C后，镀层的再结晶起主要作用，因此镀层的显微硬度降低。

Co-Ni-P非晶合金镀层在不同热处理温度下，其耐磨性与显微硬度基本上呈线性关系，即随镀层显微硬度的增加，镀层的耐磨性提高。

在不同热处理温度条件下，当温度低于450℃时，Co-Ni-P非晶合金镀层的耐磨性（磨轮磨损）优于Ni-W（50）合金镀层；而在450～600℃范围内，Ni-W（50）合金镀层的耐磨性优于Co-Ni-P非晶合金镀层。

（7）电刷镀工艺

电刷镀工艺参数对镀层质量起着决定性的作用，不同电刷镀溶液，不同的镀层性能要求有不同的工艺参数，其参数往往通过经验选择，再经镀层性能检测确定，尚无统一标准、判据。

1）工艺参数优化　电刷镀工艺中，最重要的工艺参数是镀笔与待镀工件的相对运动速度、施镀电压、温度，这些参数的正确选择对镀层性能有决定性的影响。以往的工作多数根据经验确定工艺，实际上，对新的体系可以采用正交设计，检验工艺参数对有关性能指标的影响规律。按$L_{27}(3^{13})$设计正交实验，对相对线速度、施镀电压、温度各取三个水平等级进行正交实验，获得上述参数对最佳粗糙度、最高硬度和最高耐磨性等的影响规律，认为相对运动速度与电压的配合，对镀层表面粗糙度和耐磨性有决定性的影响。用同样的方法得出了快镍工艺参数对镀层耐磨性的影响大小是工作电压>相对速度与电压交互作用>相对速度，这种规律是否具有普遍意义，尚无更多实验证实。但这种研究方法对确定电刷镀参数却有其积极意义。使用可溶性阳极，采用适当的工艺过程和施镀参数可以有效降低电刷镀过程渗氢程度，这对提高镀层性能有很大意义。直流、脉冲电特性对电刷镀层质量也有明显的影响。

2）大面积精确电刷镀　电刷镀通常使用的阳极是石墨，但石墨性脆，无法制成大面积阳极，因而难于应用于大面积电刷镀的场合。为此，必须使用大面积金属阳极。使用金属阳极必须解决金属阳极与镀液稳定性之间的矛盾以及各点均匀性问题，采用络合范围较宽的络合剂，调整阴阳极之间的阻抗分配、电力线均匀分配等问题，保证阴阳极相对运动速度的等值性问题，可以获得很好的大面积精确电刷镀层。

3）与其他技术的融合　国内外对电刷镀与其他技术的复合也进行了研究，把电刷镀、渗氮、碳氮共渗、热喷涂、钎焊、PVD、粘涂、化学镀、微槽镀、脉冲镀等工艺结合起来。尽管这方面的尝试不多，但已表现出强劲的应用前景。

有研究者制备了3Cr2W8V基体电刷镀Ni-W过渡层和离子镀TiN复合涂层，利用XRD、SEM、TEM分析了涂层结构，用划痕法测定了涂层结合力。结果表明，由于TiN沉积过程中的温度效应，混合晶态的电刷镀Ni-W层发生晶化和析出强化，形成界面扩散层和双层复合，从而使TiN复合涂层的硬度和结合力明显提高，Ni-W过渡层对TiN涂层起了有力支撑作用，Ni-W-TiN复合涂层耐磨性能明显高于TiN单层。

（8）非金属电刷镀技术

所谓非金属电刷镀就是用某种表面处理工艺，预先在非金属材料表面沉积一层导电材料，再在其上用电刷镀技术制备所需涂层的技术。该技术与普通电刷镀最大不同在于非金属电刷镀包含了非金属材料表面导电化这一重要前处理过程，该过程最常见的就是非金属材料表面金属化。

使非金属材料表面金属化有化学镀、喷涂含银、铜等粉末的导电胶、真空镀膜、溅射镀膜、金属粉末热喷涂以及烧结渗银等方法，常用的元素有镍、铜、银等，金属化特点主要有：

1）非金属材料表面金属化方法很多，原理、材料、工艺、设备各异，根据不同的基体、不同的工作要求，选用不同的金属化方法；

2）非金属材料金属化是为后续电刷镀提供导电的表面层，只需数微米厚度，但必须与基体结合良好，表层致密，粗糙度小；

3）金属化层与非金属基体的结合通常是机械结合，但随金属化方法不同，分别伴有一定程度的固相扩散、固溶化



或化学作用。因此，二者的结合强度远小于金属电刷镀层与金属化层之间的结合强度。在制备镀层时要特别注意采取提高结合强度的措施。

非金属电刷镀是金属电刷镀技术在非金属材料领域的延伸，所用的基体材料都是非金属材料，主要有陶瓷、陶器、玻璃、石器、水泥制品、石膏制品、各种塑料、木器、竹器等，凡能进行表面导电化的材料都能进行非金属电刷镀。

2 电刷镀原理及特点

2.1 电刷镀原理

电刷镀技术原理从本质上来说与普通电镀相同，符合金属电沉积的一般规律。

图 7.2-1 为电刷镀工作示意图，图 7.2-2 为电刷镀原理图。电刷镀技术采用专用的直流电源设备，电源的正极接镀笔，负极接工件。镀笔通常采用高纯石墨块作阳极材料，外包棉花和涤棉套。在适当压力下，浸满镀液的镀笔以一定的相对运动速度在工件表面上移动。镀液中的金属阳离子在镀笔与工件接触的部位，在电场和溶液对流的作用下传输到工件表面并在此得到电子而还原成金属原子，这些金属原子结晶就形成镀层，镀层厚度与电刷镀时间、电流密度等正相关。

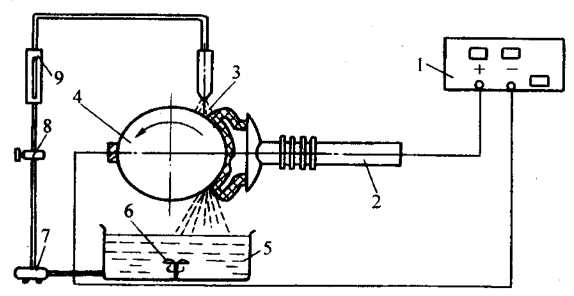


图 7.2-1 电刷镀工作示意图

1—电源；2—镀笔（阳极）；3—电刷镀液；4—工件（阴极）；5—搅拌池；6—搅拌器；7—循环泵；8—阀门；9—流量计

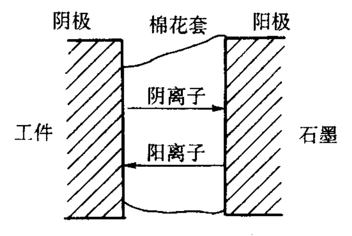


图 7.2-2 电刷镀原理图

电刷镀技术基本原理可用如下表示：

1）金属离子在液相中传质，到达阴极表面边界层。

2）金属离子穿过阴极表面边界层完成表面转化。

3）与阴极的电子交换；$M^{n+} + ne \longrightarrow M$，金属原子被还原成吸附态金属原子。

4）后续表面转化，金属原子结晶。

2.2 电刷镀技术特点

大电流密度下的断续电沉积是电刷镀技术的突出特点，其电流密度是槽镀的几倍到几十倍。因此电刷镀基本原理与普通电沉积相同，但却有许多区别于槽镀的特点。

（1）电刷镀镀液特点

电刷镀溶液大多数是金属有机络合物水溶液，络合物在水中有相当大的溶解度，并且有很好的稳定性，因而镀液中金属离子含量通常比槽镀高几倍到几十倍，金属离子全靠镀液提供，能在较宽的电流密度和温度范围内使用，平时不需对镀液化验调整。

目前已经发展到一套设备可镀积金、银、铜、铁、锡、镍、铬、铅、锌、镉、铟、铑、镓、钯、铼等 30 多种单一金属或合金。同一种金属又可获得不同特点的镀层，以镍镀层为例就有 10 种镀液，有的可获得最高的沉积速度，有的可获得最高的致密度，有的可获得最好的电效率，有的镀层光亮美观，有的镀层吸光性好，有的镀层内应力低，有的镀层耐磨性好，有的镀层安全厚度大等。根据镀液说明书可将单一金属溶液按一定比例配制成多品种的合金镀液。尤其是低氢脆铬及镍钨 50 镀液在高强度钢上镀积后可以不进行除氢处理。

大多数电刷镀液不燃烧，不爆炸，无毒性，接近中性，腐蚀性小，因而能保证手工操作的安全；也便于运输和储存。除金、银等个别镀液外均不采用有毒的络合剂和添加剂。现无氰金镀液已经研制出来。镀液固化技术和固体制剂的研制成功，给镀液的运输、保管带来了极大的方便。

表面预处理是电刷镀的第一道工序，主要目的是除去工件表面的油污、锈蚀、氧化膜、疲劳层等，使工件露出新鲜金属基体，为后续电刷镀镀层准备好表面。

预处理溶液有专门用于脱脂的电解液，还有根据不同金属表面的钝化特点，配制的各种活化液，用于提高表面预处理质量。

（2）电刷镀设备的特点

电刷镀设备多为便携式或可移动式，体积小、重量轻，便于室外现场使用或进行野外抢修；不需要镀槽，也不需要挂具，占用场地少，对场地设施要求低，一套设备可以完成多种镀层的电刷镀。

由于取消了镀槽，而使被镀零件尺寸不受限制，不需要镀积的部位就不必再用大量材料绝缘保护；有些零、部件只要做到局部分解就可以修理，减少了拆装工时、避免了非必要拆装而造成的损坏；电刷镀设备便于携带转移，适合于活动修理，而且镀笔所能触及之处，都可以镀上，不必担心覆盖能力，不通孔、深孔、键槽都能够镀覆。当操作熟练时，既可获得厚度均匀的镀层，又可采用不均匀电刷镀的方法矫正零件表面上的锥度和椭圆度，镀后尺寸可以控制在公差范围以内。镀后一般不需要机械加工。电源上的安培小时计，可以间接地显示镀层的平均厚度，从而减少测量次数，保证层间结合强度并提高工效。

镀笔（阳极）材料主要采用高纯细石墨，是不溶性阳极。石墨的形状可根据需要制成各种样式，以适应被镀工件表面形状。电刷镀某些镀液时，也可以采用金属材料作阳极。

为了获得小面积、薄厚度、高性能的镀层，在需要局部不解体现场修理时，在遇到大型、精密以及造型复杂的零件不便于用其他方法修理时，在贵重零件加工中不慎超差时，运用电刷镀修复常可得到意想不到的成效，充分展现出它的优越性。

和任何一种修复方法一样，电刷镀既有它的长处，也有它应用的局限性，对于批量大的中小型简单零件，当需要装饰性电镀或尺寸镀时，这种工艺的优越性就不一定突出了，甚至还不如槽镀。至于修复零件上的断裂缺陷，修复齿轮齿面、弹子滚道等高应力交变负荷的表面，则和槽镀一样都无能为力，还必须借助于其他修复方法。所以电刷镀作为槽镀车间的一种配套工艺，作为机械加工车间、装配车间、维修车间的一种机动修复手段，作为一部分特殊零件的一种常规制造或修理方法是十分必要的。

（3）电刷镀工艺特点

电刷镀区别于槽镀的最大工艺特点是镀笔与工件必须保持一定的相对运动速度。正是由于这一特点，带来了电刷镀



一系列优点。

由于镀笔与工件有相对运动，散热条件好，在使用大电流密度施镀时，不易使工件过热。其镀层的形成是断续电结晶，镀液中的金属离子只是在镀笔与工件接触的那些部位放电还原结晶。镀笔的移动限制了晶粒的长大和排列，因而镀层中存在大量的超细晶粒和高密度的位错，这是镀层强化的重要原因。

镀液能随镀笔及时供应到工件表面，大大缩短了金属离子传输路径，不易产生金属离子贫乏现象，加上镀液中金属离子含量高，因而允许使用比镀槽大得多的电流密度，镀层的沉积速度快。

使用手工操作，方便灵活，尤其对于复杂型表面，凡是镀笔能触及到的地方均可镀上。非常适用于大型设备不解体现场修理。

镀笔与工件的相对运动速度，对镀层质量影响很大，如镀层的内应力、晶粒生长速度与大小、镀层密度、表面粗糙度、与基体的结合强度等，因此，选择适当的相对运动至关重要。

一般而言，电刷镀所能获得的镀层厚度可以小到 1 μm、大到 1 mm，当修复沟槽、划伤时，其修复镀层可达 2 ~ 3 mm。但具体地讲，每种镀液、每种工况条件都有一定的厚度限制，应用时应根据零件损坏程度、工作条件、电刷镀工艺的特点，扬长避短、具体分析确定它的应用范围。在选择电镀方法时应扬长避短，发挥优势。

3 电刷镀设备

3.1 电刷镀电源设备

电刷镀电源设备应具备的主要性能如下。

1）电刷镀电源（以下简称电源）应具有直流平外特性，即随负载电流增大，电源输出电压应下降很少。目前当输出电流小于 100 A 时常用单相 220 V 交流，经调压器和变压器两级降压，再经桥式整流后以 100 Hz 的脉动直流输出；当输出电流大于 100 A 时，以采用三相整流为宜，仍输出脉动直流。

2）电源的输出电压应能无级调节，以便根据不同的工件，不同的镀液选取最佳电压值，以保证镀层的质量。电压调节范围 0 ~ 30 V，最高不超过 40 V。

3）电源应带有安培小时或镀层厚度计，以显示电镀零件所消耗的电量或零件镀层厚度，从而减少测量次数，防止零件表面干燥或污染，保证镀层质量。

4）电源应设有正、负极性转换装置，以满足电镀、活化、电净等不同工艺的要求。

5）电源应设有过载保护装置。当负载电流超过额定电流的 5% ~ 10%，或正、负极短路时，应能快速切断主电路，保护电源和被镀零件不受损坏。

6）为适应现场修理或野外修理的需要，电源应体积小，重量轻、工作可靠、计量精度高、操作简单、维修方便。

3.2 电刷镀镀笔

（1）镀笔的结构与形状

镀笔的基本结构与形状如图 7.2-3 所示。

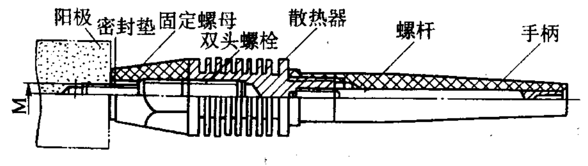


图 7.2-3 镀笔的结构与形状

根据工件形状和电刷镀的需要，有外圆镀笔、内孔镀笔、平面镀笔、旋转镀笔和微型镀笔等。镀笔和阳极的尺寸，根据被镀工件形状和尺寸而定。

（2）阳极材料

1）石墨阳极　应用不溶性材料作阳极是现代电刷镀技术的重要特点。这些不溶性材料大多使用经专门提纯，除去了金属杂质的高密度石墨。这种石墨纯度高，结构细腻、均匀，导电性好，耐高温电解浸蚀。但石墨阳极经过长期使用后，特别是在高压、大电流密度下使用，表面也会被腐蚀。因此，在制作阳极时，常常在石墨表面浸上一层酚醛树脂胶，以提高其抗腐蚀性能，同时防止镀液污染。

石墨阳极无法补充镀液中将被消耗的金属离子，造成沉积离子逐渐贫乏，镀液组成变化，电流效率下降，耗电系数增加，沉积速度降低，到一定程度时镀层质量恶化；在阳极氧化过程中，表面易脱落，造成电力线分布不均匀；石墨脆性大，不易用作大面积刷镀。

2）铂铱合金阳极　在需要用小尺寸阳极时，选择铂铱合金作阳极材料。

合金中铂、铱的含量分别为 90% 和 10%。这种材料的阳极一般是在填补凹坑、斑点、密而深的划伤沟槽以及在装饰品上镀金、银等场合下使用。

铂铱合金耐腐蚀，易加工，经久耐用，是比较理想的阳极材料，但缺点是价格太高。

3）不锈钢阳极　在需要极小尺寸阳极而又无铂铱合金材料时，可采用超低碳不锈钢棒、片或丝来制作。另外，在需要大型阳极时，考虑石墨材料的强度、重量和机械加工等因素。也采用不锈钢板制成需要的形状，来代替石墨阳极。但不锈钢阳极不适用于含卤族的镀液中，否则会被严重腐蚀并且污染镀液。

在大面积精确电刷镀时，通常采用大面积金属板作阳极。

4）可溶性阳极　经过实践证明，在用某些镀液电刷镀时，不一定非用不溶性阳极，用可溶性阳极效果也很好。例如，在电刷镀铁及铁合金时，用钢或纯铁作阳极也很好。由于在镀液中添加了阳极防钝化剂，可有效地解决可溶性阳极易钝化的不足。

与镀层金属相同的可溶性阳极在电刷镀技术中已有报道，这类阳极应用的关键是研制合适的镀液使其在高电流密度下能正常溶解而不出现钝化现象，这样，既可使镀液中待镀金属离子浓度不变，保证镀层质量，又能重复使用镀液，还可提高电刷镀效率。在快镍电刷镀时用纯镍板作可溶性阳极，可使电流密度提高 4 倍，显著增加了镍沉积速度，耗电系数稳定在 0.1 A·h/（dm^2·μm）左右，一次镀层厚度（指镀层有拉包套感觉时的厚度）从 0.15 mm 增加到 0.25 mm。镀层与基体结合强度高，硬度大。

4 电刷镀镀液

4.1 电刷镀镀液的分类

电刷镀镀液是电刷镀技术的关键，要获得高的沉积速度，致密牢固的镀层质量，满足各种工况需要的镀层性能，都离不开高质量的电刷镀镀液。电刷镀使用的镀液与槽镀镀液无论在组分、金属离子含量、理化性能还是使用方法等诸多方面都不相同，不能互相代用。

按镀液在电刷镀工艺中的用途和作用，分为以下五类（见表 7.2-1）。

1）预处理溶液　去除被镀金属表面的油污、锈蚀、氧化层和各种杂质。

2）电沉积金属镀液　在被镀表面沉积金属镀层，按沉积金属组成可分为单金属镀液、合金镀液、复合镀液等。



3）退镀镀液　从工件表面腐蚀去除金属或多余镀层的溶液。

4）钝化和阳极化镀液　在工件表面生成致密氧化膜。

5）特殊用途的镀液　在工件表面获得各种特殊功能的表面层，如抛光、染色、发黑、防变色等。

表 7.2-1　电刷镀镀液的分类

类别	系列	品种
表面处理液	电净液	0号，1号
	活化液	1～8号、铬活化液、银汞活化液
单金属镀液	镍系列	特殊镍、快速镍、半光亮镍、致密快镍、酸性镍、中性镍、碱性镍、低应力镍、高温镍、高堆积镍、高平整半光亮镍、轴镍、黑镍
	铜系列	高速铜、酸性铜、碱铜、合金铜、高堆积铜、半光亮铜
	铁系列	半光亮中性铁、半光亮碱性铁、酸性铁
	钴系列	碱性钴、半光亮中性钴、酸性钴
	锡系列	碱性锡、中性锡、酸性锡
	铅系列	碱性铅、酸性铅、合金铅
	镉系列	碱性镉、酸性镉、弱酸镉、低氢脆镉
	锌系列	碱性锌、酸性锌
	铬系列	中性铬、酸性铬
	金系列	中性金、金 518、金 529
	银系列	低氢银、中性银、厚银
	其他	碱性铟、砷、锑、镓、铂、铑、钯
合金镀液	二元合金	镍钴、镍钨、镍钨“D”、镍铁、镍磷、钴钨、钴钼、锡锌、锡铟、锡锑、金钴、金镍
	三元合金	镍铁钴、镍铁钨、镍钴磷、镍铅锑、巴氏合金
钝化液		锌钝化液、镉钝化液
退镀液		镍、铜、锌、镉、铬、铜镍铬、钴铁、铅锡

4.2　电刷镀镀液的特点

1）镀液品种多，使用范围广，有镍、铜、铁、钴、锌、镉、铬、锡、铅、铟、锑、砷、金、银、铂、钌、铑、钯等单金属和合金镀液上百种。镀液使用温度范围及工作电压范围宽；危险性小，便于运输和使用。

2）镀液大多数是金属络合物的水溶液，金属离子含量一般比槽镀溶液的高 2～10 倍。

3）镀液均镀能力和深镀能力较好，能获得低孔隙率的镀层，尤其在低电压下进行的电刷镀，孔隙率更低。

4）添加剂有多种作用，在金属镀液中加入不同的添加剂可以分别起到细化晶粒、减小内应力、提高浸润性等作用。

4.3　温度对镀液的 pH 值特性及导电性的影响

（1）温度对电刷镀液pH 值的影响

图 7.2-4 分别给出了镍基系列、铜基系列和镍磷基合金电刷镀镀液 pH 值与温度的关系。由图 a 可见，在室温下镍基镀液的 pH 值约为 7.50；随着温度的升高，复合镀液的 pH 值呈下降趋势，变化范围为 7.7～6.8；图 b 为铜基电刷镀液的 pH 值与温度的关系，从中可以看出，随着温度的升高，镀液的 pH 值也呈下降趋势；图 c 为镍磷合金电刷镀液的 pH 值与温度的关系，随着镀液温度的升高 pH 值上升。

（2）温度对复合电刷镀液电导率的影响

图 7.2-5 给出了镀液的电导率虽温度变化的关系。从中可以看出，镀液的电导率随温度的升高而上升，当镀液温度由 10℃上升到 70℃时，镍基复合镀液的电导率由约 0.06 S/cm 上升到 0.18 S/cm，铜基复合镀液的电导率由约 0.04 S/cm 上升到 0.12 S/cm，镍磷合金基复合镀液的电导率由约 0.05 S/cm 上升到 0.13 S/cm，都升高了约 2 倍，即镀液的导电能力升高了约 2 倍。电刷镀过程中，镀液导电能力的变化必然引起沉积速度变化。镀液电导率升高，电刷镀电流增大，沉积速度快，镀层粗糙；相反，则会影响沉积速度和电流效率。因此，电刷镀过程中，复合镀液的温度必须依据具体条件进行限制，一般镀液温度应当控制在 15～50℃，并且随着电刷镀过程中镀液温度的变化电刷镀电压也相应做出调整。

4.4　镀液选择原则

根据镀层使用性能、用途，如防腐、耐磨、减摩、抗高温等，选择合适的待镀金属。

1）打底层，常用作打底层镀液的有特殊镍、碱铜、中性镍、半光亮中性铁、低氢脆镉等。

2）要求快速恢复尺寸，可选用沉积速度快、结合强度高的镀液。如快速镍、致密快镍、碱铜等，常用碱铜作夹心层，以使镀层达到较大厚度而不增加太大应力。

3）要求镀层有较强的防腐性能，可选择两种类型的镀液：①阴极型，如金、银、铑、铂、铬、镍、锡等镀液；②阳极型，这类镀层的电位比基体金属的负，常选用锌、镉等镀液。

4）要求镀层有一定的硬度和耐磨性，可选用镍-钨、钴-钨、钴、铬、和镍等镀液，其中以镍钨-D 和钴钨合金为最好。锡和巴氏合金等镀液常用于修复轴承、轴瓦的表面，锡镀液用于修复严重磨损的轴承表面尤为突出。镀铟可显著减小摩擦副的摩擦因数，常用于轴承表面的减摩延寿。

5）要求镀层有良好的导电性，金、银、铜等镀液能达到此要求，其中金镀液具有良好的抗腐蚀能力、钎焊性好，对滑动的电触点有自润滑作用，性能尤佳。

6）要求镀层有低的氢脆性，使用低氢脆镉、镍、镍钨-D 等镀液是合适的选择，这类镀液已在飞机部件修复及超强度钢上得到应用。

7）要求镀层有好的钎焊性，可选择碱性锡、碱铜、铅-锡合金等镀液，用此制备的镀层能改善铝、不锈钢和某些难熔金属的钎焊性。

4.5　常用预处理溶液

对工件表面进行预处理是金属电沉积不可缺少的工序，预处理质量的好坏，直接影响镀层与工件基体结合强度。

预处理主要指电净处理和活化处理。

（1）电净溶液（表 7.2-2）

在电刷镀工艺中，通常先用机械方法去除各种机械零件表面的锈蚀，对于严重的油污则用化学法，即有机溶剂法去除。常用的有机溶剂有汽油、煤油、丙酮、乙醇、甲苯、二氯乙烷、三氯乙烷等。最后再用电化学方法进一步脱脂和除锈，这一过程即电净。

电净的实质是对工件表面进行电化学脱脂，电净时因工件接电源正负极性不同，可分为阳极电净法和阴极电净法两种。采用阴极脱脂，即把工件接电源负极，镀笔接电源正极，利用工件表面（阴极）析出的大量氢气把油膜撕裂，同

时利用电净溶液对油的乳化和皂化作用以及镀笔对工件表面的擦拭作用，可达到良好的脱脂效果。这种方法脱脂速度快、效果好，但对氢气敏感的材料则不宜采用，特别是超高强度钢不能采用阴极电净法。

(a) 镍基镀液

(b) 铜基镀液

(c) Ni-P 基镀液

图 7.2-4 温度对复合镀液 pH 值的影响

(a) 镍基镀液

(b) 铜基镀液

(c) Ni-P 基镀液

图 7.2-5 温度对复合镀液电导率影响

为避免材料的氢脆，可采用阳极脱脂，即把工件接电源正极，镀笔接电源负极。一方面利用阳极的氧化作用将部分有机物氧化，另一方面利用工件表面析出的氧气将油膜撕裂并将其与其他氧化物一起冲走。由于阳极脱脂对工件表面金属有刻蚀作用，所以阳极脱脂不适应于铝、锌、锡、铅、铜及其合金，此外对于钢铁零件阳极极化也可能在其表面产生斑点腐蚀，因此钢铁零件一般采用阴极电净脱脂。

为了达到更好的脱脂效果，还可采用阴极脱脂与阳极脱脂交替进行的方式联合脱脂。

表 7.2-2 电净液配方 $g\cdot L^{-1}$

组分	配方 1	配方 2	配方 3
氢氧化钠	20~30	30~50	5~15
磷酸三钠	40~60	140~180	30~40
碳酸钠	20~25	40~45	—
氯化钠	2~3	4~5	—
缓冲剂	—	—	0.5~0.3
添加剂	微量	微量	微量
pH 值	11~13	11~13	11~13



对铸铁材料表面进行电净时，在电净液中加入5～10 mL/L水基清洗剂，效果更好。

(2) 活化溶液（表7.2-3）

电刷镀的活化过程相当于槽镀中的浸蚀，活化的实质是对工件表面进行电解刻蚀和化学腐蚀，除去工件表面的氧化层、不良的表面组织，如硬化表层、脱碳层、疏松层以及锈蚀产物等，以保证镀层与基体牢固结合。活化时，工件接电源正极，镀笔接电源负极。

活化溶液根据性质可分为强活化液和弱活化液，强活化液又有硫酸型活化液和盐酸型活化液。硫酸型活化液可用于各种金属，尤其是镍、铬、不锈钢，耐热合金，作用比较温和，正、反极都可使用；盐酸型活化液比硫酸型活化液作用强烈，也适用于各种金属，主要是铸铁、碳钢、铅及其合金，只能反极性使用；柠檬酸型活化液属弱活化液，反极性使用，作用温和，有溶解石墨和碳化物的能力。通常在钢铁零件强活化之后，再用柠檬酸型活化液吸附出工件表面的碳黑，使工件显露银白色的新鲜表面以利提高镀层与基体的结合强度，一些有色金属仅用弱活化液活化后即可电刷镀。

根据活化液用途可分为常用活化液和专用活化液，前者有八个品种，适用于一般金属表面活化。后者有两个品种即铬活化液和银活化液，铬活化液适用于镀铬层、铬-镍基体金属或惰性镍基合金的活化；银活化液又有两种，其使用目的是使被镀工件先得到一种银汞齐或汞齐化表面，再在其上沉积银，可获得较为良好的结合。

表7.2-3　各种活化溶液的特点和用途

类型	名称	特点	用途	工艺条件
硫酸型	1号活化液	酸性，pH=0.2～0.6，无色，透明	去除各种金属表面氧化膜，尤其是镍、铬、高碳钢等难镀材料表面氧化膜，作用温和	正、反极性，6～20 V
	4号活化液 铬活化液	酸性，pH=0.2～0.6，无色，透明	同上，作用较强烈	正、反极性，6～20 V
	5号活化液	酸性，pH=0.2～0.6，无色，透明	同上，尤其对钝态的铬镀层和铬钢、镍镀层及镍合金活化效果好	正、反极性，6～15 V
盐酸型	2号活化液	酸性，pH=0.2～0.6，无色，透明	去除各种金属表面氧化膜，作用强烈	反极性 6～15 V
柠檬酸型	3号活化液	淡蓝色，弱酸性 pH=4～4.5	去除各类铁碳合金经1号或2号活化液活化后显露在工件表面的石墨和碳化物，提高与基体金属的结合强度	反极性 6～15 V
其他系列	6号活化液	酸性，pH=0.3～0.5，无色，透明	去除铜及铜合金表面氧化膜	反极性 5～15 V
	7号活化液	酸性，pH=0.5～1，淡红色	去除铝及铝合金表面氧化膜	反极性 8～15 V

4.6　常用电刷镀镀液

电刷镀技术中的镀液几乎涵盖了所有能用于电镀的金属，同一种金属由于配方不同，镀层性能不同，仅金属镍就有十余种镀液。另外，电刷镀所需镀液数量少，特别适合贵金属电镀，所以贵金属电刷镀液品种齐全。这些电刷镀液构成了电刷镀镀液系列，是电刷镀技术的核心，由此可获得各种各样性能优异的镀层，满足了各行各业机械维修的需要。

(1) 特殊镍镀液

1) 特殊镍镀镀配方（表7.2-4）

表7.2-4　特殊镍镀液的配方

组分	配方1	配方2	配方3
硫酸镍 $NiSO_4 \cdot 7H_2O/g \cdot L^{-1}$	396	330	330
氯化镍 $NiCl \cdot 6H_2O/g \cdot L^{-1}$	15	—	—
盐酸 $HCl/g \cdot L^{-1}$	21	—	—
羧酸 COOH (AR)	69	30	30
柠檬酸 $C_6H_8O_7/g \cdot L^{-1}$	—	60	—
硼酸 $H_3BO_3/g \cdot L^{-1}$	—	20	—
氨基乙酸$/g \cdot L^{-1}$	—	—	20
pH值	0.9～1.0	0～0.8	0.8～1.0

2) 配制方法（以配方1为例）　准确称取硫酸镍396 g，氯化镍15 g，盐酸21 g，羧酸69 g，加蒸馏水600 mL。加热并不断搅拌使固体全部溶解，冷却后用蒸馏水稀释到1 000 mL。

3) 性能和用途　特殊镍为酸性镀液，pH值为0.9～1.0，呈深绿色，有较强烈的酸味。20°C时密度是1.21 g/cm^3，无闪点，无强烈腐蚀性。

特殊镍电刷镀液可在不锈钢、铬，镍、钢、合金钢，铸钢、铸铁，铜、铝及其他高熔点金属基体表面获得结合良好的镀层，但沉积速度慢，所以一般用特殊镍镀液沉积过渡层，厚度2～5 μm。特殊镍镀层致密、孔隙率小，硬度高、耐磨性好，可作为防腐和耐磨镀层，最常用作打底层。

4) 工艺规范

耗电系数：0.245 A·h/（dm^3·μm）。

工作电压：10～18 V，闪镀时使用电压为18～24 V。

阴阳极相对运动速度：6～20 m/min，最佳值为10～15 m/min。

安全厚度：单一特殊镍镀层的厚度不能超过0.03 mm，超过该厚度镀层会出现开裂，影响镀层的各项性能指标。

5) 使用注意事项　使用前加热至30～50°C，气温较低时(<1°C)，镀液中可能有结晶析出，属正常现象。镀液经-40°C冰冻试验，在室温下溶化并加热到50°C，结晶重新溶解，冰冻试验的镀液经3年存放，性能不变。镀液中一旦有结晶析出，要加热使之全部溶解后方可使用，不可仅用上部溶液使用。

(2) 快速镍镀液

1) 快速镍镀液配方（表7.2-5）

2) 镀液配制方法（以配方1为例）　称取羧酸铵盐56 g，草酸盐0.1 g和醋酸铵23 g，加蒸馏水200 mL，搅拌使其全部溶解，再加入254 g硫酸镍和400 mL蒸馏水，搅拌溶

解后加入150 mL氨水，将溶液pH值调整到7.5左右，加蒸馏水至1 000 mL。

表 7.2-5　快速镍镀液的配方

组　分	配方1	配方2	配方3
硫酸镍 $NiSO_4 \cdot 7H_2O/g \cdot L^{-1}$	254	250	265
羧酸铵盐/$g \cdot L^{-1}$	56	30	100
醋酸铵 $CH_3COONH_4/g \cdot L^{-1}$	23	—	30
草酸铵$(COONH_4)2 \cdot H_2O/g \cdot L^{-1}$	0.1	—	—
氨水(NH_3 含量 25%～28%)/$mL \cdot L^{-1}$	150	100	调pH值
pH值	7～7.5	7.2～7.5	7.2～7.5

3）性能与主要用途　快速镍镀液略偏碱性，pH值7.5～8.0。镀液呈蓝绿色，有氨水气味，20°C时的密度 ρ = 1.172 g/cm³，导电率 G = 0.166 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$。快速镍镀液是电刷镀技术中应用最广泛的镀液之一，镀层具有多孔倾向和良好的耐磨性，与钢、铁、铝、钢和不锈钢等金属表面都有较好的结合力。该镀液主要用于恢复尺寸和作耐磨层，是一种质优价廉的镀液。

4）工艺规范

耗电系数：0.113 2 A·h/（dm³·μm）。

工作电压：8～20 V，最佳值为12～15 V。

阴阳极相对运动速度：6～35 m/min，最佳值15 m/min；单一镀层安全厚度：≤0.20 mm。

5）使用注意事项　快速镍镀液应为均匀透明的水溶液，如镀液中有白色沉淀物出现，表明镀液配位剂开始失效和pH值太高，需调整才能使用。

使用时加热到30～50°C，可改善镀层质量和提高生产率。如果不适当地增大工作电压，则在包裹材料与石墨阳极的界面处会很快出现较多的阳极泥，形成硬壳罩在阳极的外表，影响石墨阳极导电性，降低电流效率。

（3）碱性铜镀液

1）碱性铜电刷镀液配方（表7.2-6）

表 7.2-6　碱性铜镀液配方

组分	配方1	配方2	配方3
硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O/g \cdot L^{-1}$	300	250	250
乙二胺 $C_2M_3N_2/mL \cdot L^{-1}$	170	135	250
氨三乙酸 $N(CH_2COOH)_3/g \cdot L^{-1}$	—	—	150
硝酸铵 $NH_4NO_3/g \cdot L^{-1}$	50	—	50
硫酸钠 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O/g \cdot L^{-1}$	30	—	20
pH值	7.5～8	9.5～10	7～8
色泽	蓝紫色	蓝紫色	蓝紫色

2）碱性铜电刷镀液的配制方法（以配方3为例）　按配方的量将硫酸铜置于玻璃或塑料容器中用蒸馏水搅拌溶解，将250 mL乙二胺用100 mL蒸馏水稀释后缓慢滴入硫酸铜溶液内，将定量的氨三乙酸，硝酸铵和硫酸钠分别用水溶解，依次加入硫酸铜溶液内，搅拌均匀，加蒸馏水至规定容积，用氢氧化钠和硫酸调整镀液酸碱性，使pH值为7～8。

3）工艺参数

耗电系数：0.18 A·h/（dm³·μm）。

工作电压：6～15 V。

阴阳极相对运动速度：10～30 m/min。

使用温度：20～50℃。

4）镀液性能、用途和使用注意事项　铜离子含量约40 g/L，20℃时的密度 ρ = 1.13 g/cm³，导电率 G = 0.142 $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} cm^2$。

镀层致密，结合力好，多用作过渡层、钎焊层和导电层、防渗碳和防氮化层。镀厚能力较小，一般为0.02～0.03 mm，操作时要注意环境通风，不要用裸手长时间接触镀液。

（4）锌电刷镀液

1）酸性锌电刷镀液的配方（表7.2-7）

表 7.2-7　硫酸锌镀液的配方

组　分	含量
硫酸锌 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O/g \cdot L^{-1}$	600
硫酸铝 $Al_2SO_4 \cdot 18H_2O/g \cdot L^{-1}$	30
柠檬酸 $C_6H_8O_7/g \cdot L^{-1}$	30
酒石酸 $H_2C_4H_4O_6/g \cdot L^{-1}$	2
硫酸钠 $NaSO_4/g \cdot L^{-1}$	50
十二烷基硫酸钠 $CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na(cp)/g \cdot L^{-1}$	0.1
pH值	1.9～2.1
颜色	无色透明

2）中酸性锌电刷镀液的配制方法　定量称取硫酸锌和硫酸铝，置于容器内，加蒸馏水搅拌溶解，将其余组分按定量加入主盐溶液内，加蒸馏水至规定容积，搅拌至各组分全部溶解呈透明溶液。

3）主要用途　锌镀层常用在需要耐大气和有机气氛腐蚀的场合，经铬酸盐处理后，可提高耐蚀性。

4）工艺规范

工作电压：一般在12～15 V范围。

阴阳极相对运动速度：12～20 m/min。

使用时加热到30～50℃。

在循环使用过程中镀液的电效率低，耗电系数增大，循环使用达到限度时的平均值为0.075 5 A·h/(dm³·μm)。

5）使用时注意事项　一般情况下使用石墨阳极，也可使用锌板做阳极，用针织包套包裹阳极时锌层为灰色，用羊毛毡包裹时镀层为白亮色。

（5）锡电刷镀液

1）酸性锡电刷镀液配方(表7.2-8)

表 7.2-8　酸性硫酸锡镀液配方

组　分	配方1	配方2	配方3
氟硼酸亚锡 $Sn(BF_4)_2/g \cdot L^{-1}$	200	—	—
硫酸锡 $SnSO_4/g \cdot L^{-1}$	—	—	200
氯化亚锡 $SnCl_2 \cdot 2H_2O/g \cdot L^{-1}$	—	60	—
氟化铵 $NH_4F/g \cdot L^{-1}$	—	—	40
氟硼酸 $HBF_4/g \cdot L^{-1}$	100～135	—	—
酒石酸 $H_2C_4H_4O_6/g \cdot L^{-1}$	—	—	20
草酸 $H_2C_2O_4/g \cdot L^{-1}$	—	5	5
草酸铵$(NH_4)_2C_2O_4/g \cdot L^{-1}$	—	65	—
明胶或冻胶/$g \cdot L^{-1}$	3～4.5	4	—
硼酸 $H_3BO_3/g \cdot L^{-1}$	至饱和	—	—
β-茶酚/$g \cdot L^{-1}$	0.6～0.75	1	1
pH值	<0.1	<0.1	1～1.5



2）酸性锡电刷镀液的配制方法　称取65 g草酸铵，5 g草酸，加入30～50℃、1/3～1/2体积的热蒸馏水搅拌使其完全溶解，然后慢慢加入60 g氯化亚锡，边加边搅拌，直至完全溶解，将明胶或冻胶放入烧杯中，加入适量冷水，搅拌至形成均匀的悬浮液，然后在60℃下加热搅拌，至悬浮粒子完全溶解后倒入镀液中，在另一烧杯中用适量的甲醇将β-萘酚溶解，在搅拌下加入镀液中，最后加蒸馏水至1 000 mL。

3）酸性锡镀液的性能与主要用途　镀液为无色透明溶液，锡离子含量130 g/L，20℃时密度$\rho = 1.25\ g/cm^3$。

镀液可在10～60℃范围内使用，温度高时工作电流大，生产率高，镀液供应一定要充分，以避免镀层氧化，提高镀层与基体结合力。

酸性锡可直接电刷镀到钢，不锈钢，铝、铜及其合金上，主要用于防渗氮以及划伤和凹坑的填补，改善零件间的配合性能。

对钢铁件而言，锡镀层为阴极保护层，只有当镀锡层致密无孔隙时方可起到保护作用。对铜基体来说，锡镀层属于阳极保护层，因而在抗蚀性要求较高的钢铁零件上电刷镀锡时，应先镀铜再镀锡。

锡镀层具有良好的钎焊性和良好的防渗氮性，电刷镀锡层用于含硫非金属材料（如橡胶）接触面的防护；冷拔、拉深、轧制等加工工艺中，锡镀层可提高表面润滑性；在多层滑动轴承中，如在铅青铜瓦面上，刷镀0.02～0.06 mm的锡层，无需加工便可应用，利于跑合；高精度的螺纹可用刷镀锡的方法来提高拧入后的密封性能；在压装配合中，在其中一个工件的表面刷镀一薄层锡可大大提高配合副抗微动磨损的能力。

4）工艺参数

耗电系数：0.07 A·h/(dm^3·μm)。

工作电压：6～15 V。

相对运动速度：20～40 m/min。

5）使用注意事项

① 单件电刷镀时，按计算量取用镀液，可循环使用。

② 在大量镀液循环使用时，建议使用到镀液容积的60%时，回收处理。

③ 循环使用镀液电刷镀一批零件时，要注意在不同循环使用阶段时取不同的耗电系数，以保证镀层厚度均匀一致。

④ 阳极包套和回收的残液应集中处理，防止锡离子污染环境。

⑤ 镀液中含有氟离子，用塑料器皿盛装镀液，操作时工作场地通风。

（6）金电刷镀液

1）金电刷镀液配方（表7.2-9）

表7.2-9　金电刷镀液配方

组　　分	含量
氰化金钾$KAu(CN)_2/g·L^{-1}$	15～22
氰化钾 $KCN/g·L^{-1}$	15～22
磷酸氢二钾 $K_2HPO_4/g·L^{-1}$	15～22
碳酸钾 $K_2CO_3/g·L^{-1}$	30～37
pH值	8～8.5
颜色	淡黄色

2）金电刷镀液的配制方法　称取氰化金钾和氰化钾于同一烧杯中，加适量蒸馏水在搅拌下使其完全溶解，在另一烧杯中称取计量的磷酸氢二钾和碳酸钾，用蒸馏水溶解，将已溶解好的氰化金钾溶液倒入其中，搅匀，调整好pH值后加水至所需体积，镀液经检验调整后即可试镀。如有部分氰化金钾不溶，不溶物应弃去，而不要一起倒入另一烧杯中，否则配好的镀液应过滤后才能使用。

3）工艺规范

耗电系数：$C = 0.006\ 7$ A·h/（dm^3·μm）。

工作电压：3～8 V。

阴阳极相对运动速度：4～19 m/min。

这种镀液中含有游离氰，在使用过程中要注意防护，镀液中含金量约2 g/L。最新研制的无氰电刷镀金镀液，含金量可达30 g/L、40 g/L，50 g/L和70 g/L。

4）用途　金是化学性质最稳定的金属之一，具有良好的装饰性、耐磨减摩性、抗变色和抗高温氧化能力，还有接触电阻小和优良的钎焊性。金镀层在HF，HCl，H_2SO_4及浓碱中不腐蚀，被广泛应用于精密仪器仪表、印刷线路板、集成电路、管壳以及其他电器触点镀覆及修理；工艺品的表面装饰；在机械上用作减摩或提高抗微动摩损的镀层。

金电刷镀层晶粒细密，孔隙率低，可获得厚度小于1 μm的镀层，镀层硬度为100～110HK10，因而可用于修复损坏的槽镀金或镀在槽镀金层上，提高耐磨和抗擦伤能力，电刷镀金层常作为镀铑、铂、钯或银的过渡层。

（7）铟电刷镀液

1）铟电刷镀液配方（表7.2-10）

表7.2-10　铟电刷镀液配方

组　　分	含量
碳酸铟$In(CO)_3/g·L^{-1}$	118
酒石酸 $H_2C_4H_4O_6/g·L^{-1}$	150
乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2/mL·L^{-1}$	190
甲酸 $HCOOH/mL·L^{-1}$	40

2）镀液配制方法　称取118 g碳酸铟，加入用200 mL蒸馏水溶解的酒石酸溶液，再加入蒸馏水200 mL，加热并搅拌使其完全溶解，然后在通风橱内搅拌加入乙二胺，此时得到浅黄色透明液体，在不断搅拌下慢慢滴加甲酸，然后在90～100℃以下加热30～40 min，最后得到桔黄色透明液体。放置冷却至室温，调节pH值为9～9.5；加蒸馏水至1 000 mL。

3）工艺规范

耗电系数：0.071 A·h/(dm^3·μm)。

工作电压：10～18 V。

阴阳极相对运动速度：10～20 m/min。

使用温度：10～50 C。

4）用途　铟镀层可作为减摩层提高工件抗黏着磨损的能力，具有优良的抗盐水腐蚀性能，用在舰船、飞机和沿海设施上；在铅的表面，电刷镀铟经扩散后，是优良的轴承合金，具有良好的抗蚀性能和耐磨性。

5）使用注意事项

① 使用限度可达80%。

② 应用软包套，如只包裹棉花，以免划伤镀层。

③ 一定要在密封条件下保存镀液，长期开口存放会导致镀液固结报废，在循环使用过程中，镀液颜色由橙黄逐渐变成酱褐色。使用过的镀液即使密封存放也会固结报废，新的镀液在密封条件下可存放1年以上，使用时按计算定量取用。

（8）镍钨合金电刷镀液



1）镍钨合金电刷镀液配方（表7.2-11）

表7.2-11 镍钨合金镀液配方

组 分	配方1	配方2
硫酸镍 $NiSO_4\cdot7H_2O$/g·L^{-1}	436	393
钨酸钠 $Na_2WO_4\cdot2H_2O$/g·L^{-1}	25	23
硼酸 H_3BO_3/g·L^{-1}	—	31
柠檬酸 $H_3C_6H_5O_7\cdot H_2O$/g·L^{-1}	36	42
无水硫酸钠 Na_2SO_4/g·L^{-1}	20	6.5
硫酸钴 $CoSO_4\cdot7H_2O$/g·L^{-1}	—	2
硫酸锰 $MnSO_4\cdot H_2O$/g·L^{-1}	—	2
硫酸镁 $MgSO_4\cdot12H_2O$/g·L^{-1}	—	2
乙酸 CH_3COOH/mL·L^{-1}	20	20
甲酸 HCOOH/mL·L^{-1}	—	35
氟化钠 NaF/g·L^{-1}	—	5
二烷基硫酸钠 $CH_3(CH_2)_{11}SO_3$	0.01	0.001～0.01

2）配置方法（以配方1为例）

① 精确称取25 g钨酸钠和36 g柠檬酸，加蒸馏水150 mL,加热搅拌使其全部溶解，得溶液Ⅰ。

② 取硫酸镍436 g、乙酸20 mL、柠檬酸三钠36 g，无水硫酸钠20 g置，加蒸馏水400 mL，加热搅拌使其全部溶解，得溶液Ⅱ。

③ 将溶液Ⅰ倒入溶液Ⅱ中，再加入0.01 g十二烷基硫酸钠，强烈搅拌使其溶解。

④ 待溶液冷却至室温后，加蒸馏水至1 000 mL。

3）性能和主要用途 镍钨合金镀液主要用来沉积耐磨的表面层，镀层硬度高、致密、孔隙率低，在较高温度下仍具有一定硬度，镀层应力较大，在厚度大于0.03 mm时会产生裂纹。在镍钨合金镀液基础上加入少量硫酸钴及其他添加剂，组成镍钨“D”镀液，由此镀液制备的镀层应力小，可沉积厚达0.2 mm的厚度。

4）工艺规范

耗电系数：0.21 A·h/（dm^2·μm）。

电压：6～20 V，最佳10～12 V。

阴阳极相对运动速度6～20 m/min。

5）使用时注意事项 镀液在使用前加热到30～50℃，低于此温度范围和阴阳极相对运动速度较慢时，镀层表面容易氧化变黑。在低于10℃的环境中长期静置会析出结晶物，加温使其溶解后方能使用。循环使用过程中，当镀液消耗80%容积时，黏度变大，镀液成蓝紫色，有焦糊味，不能继续使用，需回收处理。

（9）镍钴合金电刷镀液

钴镀层的许多性能优于镍，如应力低，硬度高，色泽白等，因此，镍与钴混合使用可提高镀层硬度，降低镀层应力，改善镍镀层略带黄色的外观。由于镍与钴的析出电位非常接近，因此，在镀液中只要调节好两种金属的比例，就可得到不同比例的镍钴合金镀层。

1）镍钴合金镀液配方（表7.2-12）

表7.2-12 镍钴合金镀液配方

组 分	酸性	碱性
硫酸镍 $NiSO_4\cdot7H_2O$（φ）/g·L^{-1}	350～370	250～270
钴盐/g·L^{-1}	25～35	20～25
钾盐/g·L^{-1}	30～35	70
酸/g·L^{-1}	30～35	
铵盐-Ⅰ/g·L^{-1}	—	75～85
铵盐-Ⅱ/g·L^{-1}	—	20～30
添加剂/g·L^{-1}	～0.01	适量
pH值	3～3.5	>8

2）工艺规范

酸性镀液工艺规范如下。

工作电压：10～14 V。

阴阳极相对运动速度：6～14 m/min。

耗电系数：0.132 A·h/（dm^2·μm）。

镀层呈青白色，硬度较高，具有耐磨性和耐腐蚀性，主要用作保护镀层。

碱性镀液工艺规范如下。

工作电压：6～14 V。

阴阳极相对运动速度：6～14 m/min。

耗电系数：0.213 A·h/（dm^2·μm）。

镀层光亮细密，具有耐磨、耐蚀性，主要用于工件表面的工作镀层。

（10）钴钨合金电刷镀液

钴钨合金镀液是一种紫红色透明水溶液，呈酸性。镀液配方（表7.2-13）及工艺规范如下。

工作电压：8～12 V。

阴阳极相对运动速度；6～14 m/min。

耗电系数：1.115 A·h/（dm^2·μm）。

该镀液稳定，镀层细密，呈黑灰色，硬度高，HB为800，耐磨性好，是作为耐磨表面的一种良好材料。

（11）锡锌合金电刷镀液

锡锌合金镀液有酸性和碱性两种，前者为无色透明水溶液，镀积速度快；后者为浅黄色透明水溶液，镀积速度稍慢。其配方见表7.2-14和表7.2-15。

酸性锡锌工艺规范如下。

工作电压：6～10 V。

阴阳极相对运动速度；10～14 m/min。

碱性锡锌工艺规范如下。

工作电压：10～11 V。

阴阳极相对运动速度：8～16 m/min。

锡与锌含量比为75:25。

锡锌合金镀层，特别是含锡70%的锡锌合金镀层耐蚀性高，且有良好的装饰性能，适合作热带气候条件下的防护镀层。

（12）巴氏合金电刷镀液

巴氏合金包括锡基巴氏合金和铅基巴氏合金两大类，分别由锡、锑、铜和铅、锡、锑、铜等金属所组成，因各组分比例不同而有许多品种。这类合金由于具有较高的顺应性、抗咬合性、嵌藏性、耐磨性以及耐腐蚀性，因而被广泛使用。

已研制成功了锡基与铅基两类巴氏合金电刷镀液，其配方见表7.2-16。



表 7.2-13 钴钨合金镀液配方

组 分	含 量
钴盐/g·L⁻¹	95~110
钨酸盐/g·L⁻¹	43~50
钾盐/g·L⁻¹	200
有机酸/g·L⁻¹	200
铵盐/g·L⁻¹	50
添加剂/g·L⁻¹	≈0.01
pH值	酸性

表 7.2-14 酸性锡锌合金镀液配方

组 分	酸性锡锌
锡离子/g·L⁻¹	60~100
锌离子/g·L⁻¹	15~60
络合剂	适量
pH值	~1

表 7.2-15 碱性锡锌合金镀液配方

组 分	碱性锡锌
碱性锡溶液/mL·L⁻¹	760
碱性锌溶液/mL·L⁻¹	240
pH值	9~10

表 7.2-16 巴氏合金镀液配方

组分	锡基	铅基
铅离子/g·L⁻¹	—	62.1~72.5
锡离子/g·L⁻¹	60~80.5	6.5~12.5
锑离子/g·L⁻¹	2.1~7.0	10.5~18.5
铜离子/g·L⁻¹	2.0~8.1	3.0~10.5
络合剂-Ⅰ	适量	适量
络合剂-Ⅱ	适量	适量
络合剂-Ⅲ	—	适量
螯合剂	适量	适量
调解稳定剂-Ⅰ	适量	适量
调解稳定剂-Ⅱ	适量	适量
某些无机盐添加剂	—	适量

锡基巴氏合金如下。

工作电压：8~12 V。

阴阳极相对运动速度：6~14 m/min。

可镀厚度：30~100 μm。

镀层硬度：20~40HBS。

铅基巴氏合金工艺规范如下。

工作电压：8~12 V。

阴阳极相对运动速度：6~14 m/min。

可镀厚度：30~100 μm。

镀层硬度：10~25HBS。

上述两种镀液巴氏合金的配比可通过镀液的配置任意改变，镀液稳定性好，无毒性，无腐蚀性或低腐蚀性，工艺规范简便、灵活，镀层致密，沉积速度快，直接电刷镀在任何基体上都可获的良好的结合强度。

5 电刷镀工艺

5.1 电刷镀的一般工艺过程

电刷镀的一般工艺过程见表 7.2-17。

表 7.2-17 电刷镀一般工艺过程

工序号	工序名称	工序内容、目的	备注
1	表面准备	脱脂、修磨表面、保护非镀表面	
2	电净	电化学脱脂	极性一般正接
3	强活化	电解刻蚀表面，除锈、除疲劳层	极性反接
4	弱活化	电解刻蚀表面，去除碳钢表面炭黑	极性反接
5	镀底层	镀好底层提高界面结合强度	极性正接
6	镀尺寸层	快速恢复工件尺寸	极性正接
7	镀工作层	达到尺寸精度，满足表面性能要求	极性正接
8	镀后处理	吹干、烘干、涂油、低温回火、打磨、抛光等	根据要求选择

在实际电刷镀过程中，可根据镀件的材料，表面热处理情况、工件尺寸及镀层厚度、工件技术要求及工况条件等因素，正确选择极性、电压（电流）、相对运动速度等工艺参数，选择合适电刷镀液，科学地进行镀层设计，合理地安排工艺顺序，可在电刷镀一般工艺过程的基础上，增加或减少相应的工序。

在以上工艺过程中，每道工序间都需用清水冲洗上道工序残留的镀液。在电刷镀过程中，如工件镀层已发热，则需用相近温度的温水冲洗，以免内应力过大，造成镀层脱落。

5.2 电刷镀主要工艺参数的选择

影响镀层质量的工艺参数较多，这里仅对电压、相对运动速度、温度的影响和选择原则作一概述。

（1）电刷镀电压

电刷镀电压的高低，直接影响着溶液的沉积速度和镀层质量。当电压偏高时，电刷镀电流相应提高，发热量也增大，从而使镀液温度升高，镀层表面很容易干燥，这种情况下，不仅镀液浪费大，阳极烧损严重，而且容易使镀层粗糙发黑，甚至过热脱落。当电压偏低时，沉积速度太慢，同样使镀层质量下降。所以，为了保证得到高质量的镀层和提高生产效率，应按每种镀液确定的电压范围灵活使用。例如，当工件被镀面积小时，工作电压宜低一些；被镀面积大时，工作电压宜高一些。镀笔与工件相对运动速度较慢时，电压应低一些，反之，电压应高一些。刚开始刷镀时，若镀液与工件温度较低，则起镀电压低些，然后可逐渐提高。对同一种镀液在相同的工艺条件下，整个镀积过程中的工作电压有时也要视情况不断调节。

例如：用特殊镍打底层，开始用 18 V 较高电压短时间刷镀，以提高电流密度，促使多生核，细化镀层晶粒，5~10 s后，降到正常工作电压 12 V。用快速镍镀工作层时，开始选用最佳工作电压 14 V，待随着工件与镀液温度上升和镀层接近最终尺寸时，应把电压降到 12 V，以获得晶粒细密、表面光亮的镀层。



(2) 镀笔与工件相对运动速度

刷镀时，镀笔与工件之间有相对运动，这是电刷镀技术一大特点，相对运动有以下作用。

1) 允许使用大电流密度，而不"烧焦"工件表面，提高沉积速度和生产效率。

2) 对对液起搅拌作用，使反应物在电极表面有充足供应，减小浓度极化，使更多的金属离子有机会还原沉积。

3) 相对运动能机械地驱除工件表面上的气泡和其他杂质，有利于减少氢脆，提高镀层质量。

4) 造成晶粒断续成长的结晶过程，形成高密度位错，有利于提高形核率，细化晶粒，强化镀层，提高镀层的力学性能。

相对运动速度太慢时，镀笔与工件接触部位发热量大，镀层易发黑，局部还原时间长，镀层生长太快，组织易粗糙。若镀液供应不充分，还会造成局部离子贫乏，组织疏松；相对运动速度太快时，会降低电镀效率和沉积速度，形成的镀层虽然致密，但应力太大易脱落，相对运动速度通常选用 8～12 m/min。起镀时，相对运动速度宜采用下限，随着工件和镀液温度升高，运动速度应相应加快，在提高电压和电流密度时，相对运动速度也要适当提高，反之应降低。

(3) 电刷镀的温度控制

1) 工件温度　在电刷镀操作的整个过程中，工件的理想温度是 15～35℃范围内，最低不能低于 10℃，最高不宜超过 50℃。

在冬季，环境温度比较低时，工件的起始温度也不能低于 10℃，低于 10℃时，镀前工件必须预热，对不易预热的工件，只能用较低的电压和相对运动速度起镀。

在夏季，环境温度较高，不低于 20℃时可直接用正常的电压和相对运动速度起镀。随电刷镀的进行，工件温度逐渐升高，当温升较快时，应勤换镀笔、勤浇镀液，必要时应停止刷镀，待工件温度降低后再继续进行。

工件与镀液温差不能太大，以免影响镀层与基体的结合强度。

刷镀过程中工件受热一般都很小，不会引起工件变形，也不会引起工件表面热处理效果的改变。但应注意，尽管工件温度不高，由于金属材料热胀冷缩，温度变化对工件的尺寸精度有影响。例如，电刷镀轴承温度为 60℃的 150 mm 轴承外圈，当刚好刷镀到尺寸，再冷却到室温 20℃时，轴承外圈在直径方向上能收缩 3～5 μm，所以镀完后，在热态下测量尺寸时必须留出余量，尤其对尺寸精度要求高、镀层较厚、镀后不再机械加工即交付使用的工件，热态下测量尺寸时，更应该考虑这个因素。至于应该留出多大余量，应综合考虑工件形状，尺寸，材料性质，镀层厚度以及电刷镀时温度来决定。

2) 镀液的温度　所有镀液的使用温度保持在 25～50°C 范围内，这不仅能使镀液本身的物化性质（如 pH 值、电导率、镀液成分、耗电系数、表面张力等）保持相对稳定，而且能使镀液的沉积速度、均镀能力和深度能力及电流效率始终处于最佳状态，所得到的镀层内应力小、结合性能好。

电刷镀时，如果镀液温度不低于 15°C，允许常温下使用，这时可通过调整工作电压和相对运动速度来适应差别不大的环境温度。在冬季，环境温度低于 10°C 时，要将其加热到 25°C 以上，方可使用，否则，镀液温度低、导电能力差、金属离子移动速度慢，使沉积速度降低，镀层应力大，出现爆皮、脱落现象。

镀液的温度也不可过高，超过 50°C 时，镀液蒸发太快，有些化学成分就会挥发、分解、使成分改变，从而降低镀层质量。

向循环使用的镀液中添加新镀液时，应将新镀液单独加热，并且不能直接添加到工件表面，以免引起镀层间附加应力而影响镀层间结合强度。

3) 镀笔的温度　常用的石墨阳极，因表面不会钝化，故允许使用较大的电流。但由于石墨阳极本身有一定的电阻，加上电极反应的热效应，时间长了会使镀笔发热、温度升高，石墨阳极长时间在较高温度下使用，表面会烧损和腐蚀，烧蚀下来的泥状石墨附在阳极与包套之间，使电阻增大，从而使镀笔温度进一步升高，两电极间电压降增大，施加在工件上的实际电压减小。如此恶性循环，后果是镀积速度大大降低，镀液被污染。镀液中部分物质挥发，成分改变，得不到高质量镀层。

为了防止镀笔过热，在电刷镀层较厚时，应同时准备几支镀笔，轮换使用，并定时将镀笔放在冷镀液中浸泡，使温度降低，镀笔的散热器部位应保持清洁，上面有钝化层或腐蚀时，都将影响散热效果，应及时清理干净。

(4) 无电擦拭和冲击镀（闪镀）

1) 无电擦拭　电刷镀底层时，都要先在不通电的情况下，用镀笔蘸着镀液将已活化好的表面迅速擦试一遍，甚至在镀完一种镀层、更换另一种镀液时，也应该这样做。这种无电擦试过程能起到以下作用：

① 在被镀表面预先布置金属离子。

② 隔离空气、阻止空气与活化后的表面直接接触，减少氧化。

③ 使被镀表面与待镀溶液 pH 值趋于一致，增强表面的润湿性。

④ 机械摩擦和化学作用去除工序间的微量氧化膜。

⑤ 简化操作工序，如用特殊镍镀完底层后，再镀快速镍时，可用无电擦试代替水冲洗。

采用无电擦试操作，应先试验和根据经验决定，不能随意采用。如在锌-铝合金、锡、锌、镁的表面不能用酸性镀液无电擦拭，电刷镀银镀层时一般不进行无电擦拭。

2) 冲击镀（闪镀）　在活化的工件表面上，往往先用较高电压（约为正常工作电压的 1.5 倍）进行短时间的冲击镀，待工件表面沉积上一薄层金属层后，迅速将电压调节到正常值，继续电沉积，这种冲击镀有两个好处：

① 以较大的电流密度，使工件表面的电化学活性趋于均匀，从而得到均匀的镀层。

② 改善金属离子结晶状态，增加晶核形成的数量，从而起到细化晶粒、提高结合强度的作用。

在某些难镀材料如铬、钛、氮化层、不锈钢以及多种材料组成的复合表面上，由于电化学活性不同，可能在某些相的界面上很难形成晶核，冲击镀的高过电位可以降低晶核形成的临界尺寸，有利于生成晶核，提供晶体生长点，改善难镀表面的可镀性，提高镀层结合强度。

(5) 合金电刷镀时应注意的事项

1) 严格保持工作电压，任何电压的变化都会改变沉积层的合金比例。

2) 电刷镀过程中，阳极供液必须充足，否则，一种金属离子可能比另一种金属离子消耗更快，从而影响沉积镀层的正常合金比。

3) 用两种或两种以上镀液进行"混合配置"的合金镀液，最好是现用现配，因为混合液往往会加速化学络合物的变质。

(6) 镀层厚度控制和计算

电刷镀层的厚度可精确控制，这是电刷镀工艺的特点之一。

利用电刷镀电源上的安培小时计累计电刷镀过程中消耗的电量，可以实现对镀层厚度的间接控制：

$$Q = CA\delta$$



$$C=\frac{10^{-2}M}{\eta K}$$

式中，Q 为电刷镀时消耗电量，A·h；A 为电刷镀面积，dm^2；δ 为镀层厚度，μm；η 为电刷镀时阴极电流效率，%；K 为电化学当量，g/（A·h）；M 为电沉积金属质量，g；C 为与镀液和电刷镀工艺条件有关的参数，称为耗电系数，物理意义是 1 dm^2 面积上沉积 1 μm 厚的镀层所需的电量。

如果镀液的阴极电流效率和其他性能稳定，在电刷镀过程中 C 基本上是常数，为此，采用安培小时计计量电刷镀时消耗的电量，就可依此控制镀层厚度。

5.3 在不同金属材料上电刷镀

不同金属材料，不同热处理状况，其电刷镀工艺不尽相同，现将其主要特点指出，以供电刷镀时参考。

（1）在铸铁材料上电刷镀

铸铁材料组织疏松，其表面上有较多的微孔，油污存留在表面微孔中，很难一次除净，所以要采取化学、有机溶剂，电化学等多种形式多次脱脂。

活化时不仅要除去表面的氧化膜和疲劳层，而且要除去金属表面的石墨炭黑，使金属原子的晶格充分显露出来，所以要采用 2 号加 3 号活化液的工艺，并且活化时间要比钢零件长约 30%～50%。

电刷镀工艺参数选择上，铸铁件与钢件相比，电刷镀工作电压要高 2～4 V，电刷镀铸铁材料时，工件与镀笔的相对运动速度要适当降低，约 4～6 m/min。

经过电化学处理过的铸铁、铸铝等材料的待镀表面，由于组织缺陷差，抗腐蚀能力差，故不宜采用酸性镀液起镀，而应当使用弱碱性或中性镀液起镀。目前，快速镍或中性镍是被广泛应用的铸铁起镀层镀液。

（2）在纯铜、青铜、黄铜上电刷镀

有色金属耐强酸腐蚀能力差，故电净处理后可直接用 3 号弱活化液进行活化，而省去强活化工序。在起镀时，也避免使用酸性特殊镍镀液镀底层，而通常用中性镍或碱铜镀液镀底层。

（3）在高碳钢和高碳合金钢上电刷镀

这类材料的特点是对氢脆敏感，因此电净处理时，应使电源极性反接，采用阳极脱脂。电刷镀时，在镀笔运动、镀液供送方面有利于氢气逸出，必要时，镀后可低温回火，进行除氢处理。

（4）在镀铬层上电刷镀

镀铬层上的氧化膜十分牢固，因此，活化好是保证镀层与基体结合强度的关键。对镀铬层的活化可采用铬活化液，也可用 10%氢氧化纳水溶液。可采用阴、阳极交替活化的方法，电压适当降低，时间适当延长。

5.4 镀层工艺规范的选择

（1）底层工艺规范的选择

底层又称过渡层或起镀层，指在正式电刷镀尺寸层或工作层以前，选用一种合适的镀液镀一层很薄的镀层。预镀底层的作用，不仅能提高基体与镀层结合强度，还能防止有腐蚀作用的镀液对基体金属的腐蚀。

过渡层的主要作用如下。

1）改善基体金属的可镀性，提高与工作镀层的结合强度　某些金属难以直接在基体上进行电刷镀，采用先电刷镀一层过渡层的方法可有效解决这类矛盾。如铝硅合金上直接电刷镀快速镍，其结合强度较低，如先电刷镀一层特殊镍作底层，然后再电刷镀快速镍作工作层，其结合强度可显著提高；高速铜（酸性）直接电刷镀在钢铁零件上，由于置换反应，会造成金属腐蚀和镀层剥离，如果先电刷镀特殊镍或碱铜作过渡层，再电刷镀高速铜，则能有效改善结合强度；在钢工件表面镀铟时，以特殊镍作过渡层，可防止铟扩散到钢的晶界导致的脆性。

2）提高工作镀层的稳定性　有些金属直接刷镀到基体金属上虽然有良好的结合性，但由于固相扩散、电化学腐蚀等原因，其工作能力低。如金直接电刷镀到铜上，由于金、铜相互扩散，使金的纯度降低，因而电刷镀一层镍作过渡层。铝上直接镀铜，在某些介质中会产生电化学腐蚀，为此可用锌或镍作过渡层。

过渡层厚度通常在 2～5 μm 范围。

过渡层的选择原则如下。

根据工件表面金属种类和组织情况选择过渡层。

工件表面是铸造材料或易腐蚀的金属，如锌、锡或含锌、锡的合金，不能选择酸性镀液而应选用碱性镀液沉积过渡层。

最常用打底层的镀液是特殊镍，它几乎适应于所有的钢铁件（碳钢、不锈钢、铬钢、合金钢），而对铜件和铝件、铸铁，铸铝等材料宜用中性镍起镀，不宜用酸性镀液起镀，以防止表面微孔中残留镀液对基体产生腐蚀，高强度钢使用专用镀液（如低氢脆镉）镀底层。

根据使用工况选择过渡层。

承受较大机械负荷的表面，选择特殊镍作过渡层；有导电要求的表面，选择金或碱铜；改善表面钎焊性，选择碱铜、锡镀层；碱性铜镀层能在钢铁件表面良好地结合，但对钢铁材料而言属阴极性镀层，在腐蚀条件下工作时，由于电化学作用，会加速基体的腐蚀，因此也不宜在钢铁上直接镀碱铜，都应先用特殊镍起镀；对于防护性镀层（如锌、镉镀层），一般不需要预镀底层，活化处理后，即可直接电刷镀；在镉、锡、锌等有色金属表面也不能用酸性镀液起镀，否则会使基体严重腐蚀。

（2）尺寸镀层工艺规范的选择

对磨损较严重或加工超差比较大的零件，需要电刷镀较厚镀层才能恢复到标准尺寸。为了快速恢复零件的尺寸，在满足零件技术要求的前提下，可选用沉积速度快的镀液来快速恢复尺寸。最常用的是快速镍、特殊镍、碱铜、致密快镍，高速酸铜、高堆积碱铜、高堆积镍和碱镍等镀液。

快速恢复尺寸镀层是在底层镀后，镀工作层前进行。例如，在 45 钢件表面上电刷镀 0.20 mm 的镀层，可镀特殊镍 2～3 μm，再用碱铜镀 0.12～0.13 mm，最后用快速镍镀到需要的尺寸。

当工件被划伤、表面出现深沟时，也应先用沉积速度快的镀液补平沟槽，然后再镀工作层。例如，机床导轨表面被划伤，出现一条长 100 mm、宽 5 mm 深 0.5～1 mm 的沟。沟槽经整形、电净、活化等表面处理后，用快速镍镀 0.02～0.03 mm 厚的底层，再镀碱铜。由于沟槽较深，用碱铜填补到一定深度时，镀层会变得粗糙，并在边缘上出现毛刺，此时要停下来，用刮刀将粗糙物和毛刺刮掉，用砂纸打磨光滑后，再继续填补（继续填补前需经电净脱脂），直到填平，填平后，用刮刀、油石、平尺等工具刮研、磨光，留出约 0.06～0.08 mm 余量，最后用快速镍或镍钨（50）镀液镀至标准尺寸。

填补沟槽除用碱铜外，还可用碱锡、碱铅、高堆积碱铜、铅锡合金等镀液，它们均有沉积速度快和可堆积厚镀层的特点。

填补沟槽还可用另一种方法，即所谓“夹钎焊电刷镀”法。就是使用锡铋合金钎料，用钎焊方法将沟槽填平，刮研找平后，再镀工作层，这种方法的最大特点是：在沟槽尺寸窄而深的情况下，用锡铋合金钎焊既能保证使用要求，又大大缩短了修复时间，提高了劳动生产效率，减轻了劳动强度。



(3) 夹心镀层工艺规范的选择

每一种单一的镀层，都有一个比较安全的厚度，见表7.2-18。

所谓安全厚度就是指在镀层质量各项性能指标都得到保证的前提下，一次所允许镀覆的厚度。当厚度增加到超过安全厚度时，镀层内应力就会增大，裂纹率增高，结合强度下降。单一镀层过厚时，会由于应力增大引起镀层脱落，所以，单一镀层厚度必须加以限制。

机械零件磨损表面需要恢复的尺寸，往往高于单一镀层所允许的安全厚度值，为了改变单一厚镀层的应力状态，往往在尺寸镀层中间夹镀一层或几层其他种类的镀层，故称为夹心镀层。

表 7.2-18 常用镀层安全厚度

镀液名称	镀层安全厚度/μm	镀液名称	镀层安全厚度/μm
快速镍	130	半光亮镍	100
碱铜	130	特殊镍	5
高堆积碱铜	200	镍-钨 50	70
碱镍	100	低应力镍	130
高堆积镍	130	半光亮铜	100
中性镍	100	低氢脆镉	100
致密快镍	130	锌	100
镍-钨合金	70	铟	100
镍-钴合金	50	铁	200
高速铜	200	铬	50

夹心镀层的主要作用是改变镀层的应力分布，防止应力向一个方向增加至大于镀层与基体的结合力而造成镀层脱落。单一镀层的安全厚度与被镀面积的大小有关，在较小面积上电刷镀时，安全厚度值可稍大一些。例如，一条较深且窄的沟槽 < 长 × 宽 × 深：200 mm × 3 mm × 1 mm >，可用一种镀液一次填平而不用镀夹心层。常用作夹心层的镀液有低应力镍、快速镍、碱镍等，夹心层厚度一般不超过0.05 mm。

(4) 工作镀层工艺规范的选择

在工件上最后电刷镀的，直接承受工作负荷的镀层称为工作层。

选择工作镀层材料时，主要考虑以下几个方面：

1) 与过渡层之间有良好的结合强度。

2) 工作层本身有良好的强度。

3) 所选镀层应满足工件的工况要求。

4) 与底层（或尺寸镀层）之间不会引起表面接触腐蚀，并有良好的结合强度。

5) 沉积效率高，能可靠地控制镀层厚度。

工作层可以是单金属镀层、合金镀层，可以是单一镀层也可以是组合镀层或者复合镀层、特殊处理（如钝化、扩散）镀层。

不同工况可供选用的镀层见表 7.2-19。

5.5 工序间的水漂洗

几乎所有工序之间和电刷镀完后都要用水彻底地冲洗（或叫漂洗），在电刷镀前，清理工件表面时，一般用热水漂洗表面，其作用为：①去除油污；②天冷室温较低时，提高工件的起始温度。在电净与活化、一次活化与二次活化，活化与镀层之间用水漂洗的作用是冲洗掉处理下来的油污、杂质和残留镀液。从底层至工作层的各个工序之间用水漂洗的作用是将表面残留镀液冲洗干净，防止镀液相互污染，影响镀层质量。工作层镀完后，也要用水冲洗，最后用肥皂水或

表 7.2-19 各种工况下可供选择的工作镀层

使用工况	可供选择的工作镀层
抗腐蚀性	1) 阳极性保护镀层：电极电位比基体金属负的金属镀层。对钢铁基体可选择锌、镉镀层，镀层需用重铬酸盐后处理 2) 阴极性保护镀层：电极电位比基体金属正的金属镀层。对钢铁基体可选择金、银、铑、钯、镍、锡、铜、铬等镀层 3) 银镀层上沉积一薄层铟，可使银保持银白色又可防锈蚀 4) 铜上镀金时应以镍作过渡层，防止铜原子扩散到金层中影响金镀层纯度 5) 三价铬镀液沉积的铬镀层同样具有良好的抗腐蚀性能 6) 锌、锡镀层能耐硫酸、盐水腐蚀 7) 铟、铟-锡合金在盐水和工业气氛中有良好的抗腐蚀性 8) 锌镀层耐有机气氛腐蚀 9) 一般而言，同一金属镀层，由酸性镀液沉积的镀层耐蚀性比碱性镀液沉积的镀层好
低孔隙率	耗电系数大的镀液，沉积出来的镀层孔隙率低。每种镀液为获得低孔隙率的镀层，应注意工艺规范的选择： 1) 使用允许电压（电流）的下限值 2) 阳极、工件、镀液勿过热（< 40℃） 3) 采用涤棉或全涤包套，防止棉纤维夹杂在镀层中
高硬度高耐磨性	1) 单金属镀层：铁、镍、钴、铑等 2) 合金镀层：镍-钨、镍-铁、镍-钴、镍-磷、铁-钴、钴-钨等 3) 复合镀层：镍-碳化钨、镍三氧化二铝等 4) 用脉冲电流镀出的单金属、合金镀层
减摩性	1) 铬、铟、铟-锡、铅-铟、铅-锡、银、锡、镉、锡-铅-锑或锡-锑-铜等巴氏合金镀层 2) 经渗硫、浸渗含氟树脂、阳极化处理的镀层



续表 7.2-19

使用工况	可供选择的工作镀层
高沉积速度	在静配合面上，用快速镍、高堆积铜等镀层 在滑动摩擦面上，用快速镍等镀层 在修复划痕、拉伤时，选择锡或铜镀层 厚镀层（≥0.5 mm），应采用组合镀层，如快速镍-低应力镍、快速镍-铜、快速镍-镉、金、铑等
导电性	金、银、铜、锡等镀层
钎焊性	锡、锡-铅、铟、铜、锡-镍、金、银及钯等镀层
电器触点	铑、铂、锑、金、银镀层
低氢脆	镉

其他碱性溶液刷洗表面，以中和残留的酸液，防止日后对镀层产生腐蚀。

在极少场合下，例如用特殊镍镀底层转为镀快速镍时，也可不必用水冲洗。

为了确保镀层质量，对水的质量应有一定的要求。一般来说，可作饮用的自来水基本符合使用要求，使用冷开水（软水）或蒸馏水则更好。混浊的江水、河水绝不允许使用，井水和泉水应慎用。

在室温不低于 10°C 时，电净、活化和打底层等工序，用室温下的水冲洗即可，因为此时操作时间较短，工件温度还不太高。当镀层较厚、电刷镀时间较长时，在镀完尺寸层或工作层以后，工件的温度可能较高，这时一定要用接近工件温度的水冲洗，尤其在冬季天气寒冷时，如果直接用冷水冲洗，镀层会受急冷而收缩，出现裂纹，甚至脱落。

6 电刷镀层的结构、结合机理与强化机理

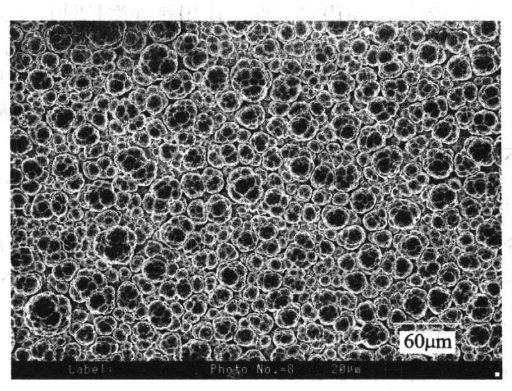
6.1 电刷镀层的结构

（1）电刷镀层的表面形貌

图7.2-6 是用扫描电镜观察的快速镍镀层的表面形貌。

由图 7.2-6 可知，电刷镀层表面呈菜花状结构，每一菜花状结构单元由若干相似亚结构单元构成，所得镀层表面形貌比较细小、均匀、致密、平整。

除菜花状结构外，还有一种土豆状结构，其结构单元表面比较光滑，如图 7.2-7 所示。



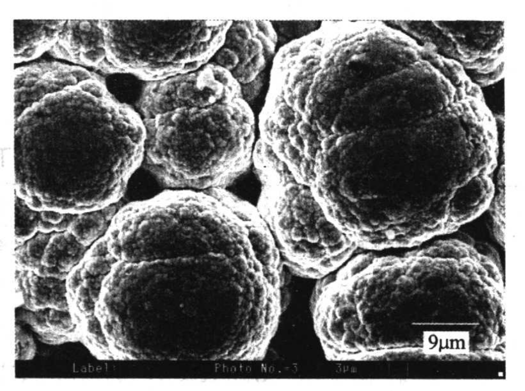


图 7.2-6 快镍电刷镀层的表面形貌



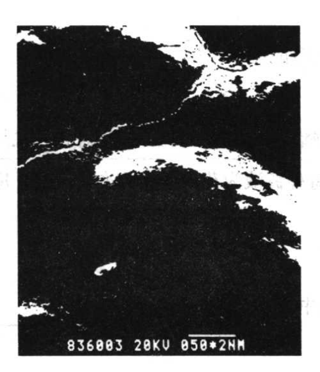


图 7.2-7 镍钨 50 电刷镀层表面形貌图，右图是放大图

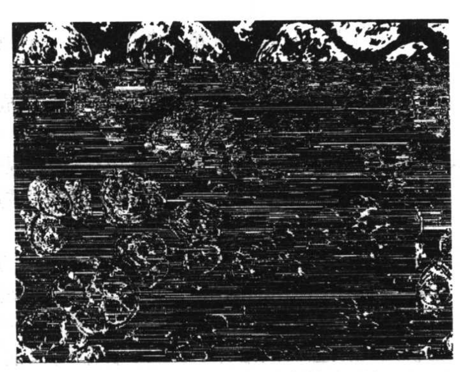
镀层表面形貌与镀液组成、施镀工艺条件有关。镀液种类不同，金属的成核能力不同，相同工艺条件下得到的组织、形貌不同；镀液成分不同，各组分对电极过程的影响不同，表面形貌也不一样。施镀工艺参数对表面形貌也有影响，过电位越高，晶核的临界尺寸越小，结构单元越小；镀笔移动速度越快，结构单元越不容易长大，表面形貌越细腻；待镀表面的光洁程度愈高，镀层颗粒愈细，镀层表面愈平整，但其表面形貌基本特征不变。

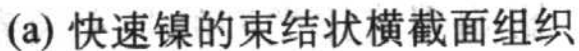
（2）电刷镀层的横截面组织

电刷镀层的横截面组织指平行于镀层磨制金相试样并经腐蚀剂腐蚀后在金相显微镜中观察到的金相组织。

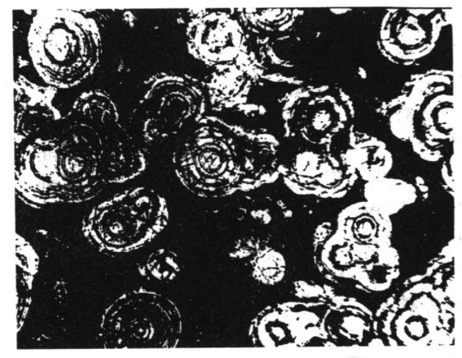
电刷镀层横截面的金相组织与镀液种类、电刷镀工艺、镀前试样表面状况、电刷镀手法等因素有关。常见的电刷镀层横截面主要有两种不同特点的组织，一是束结状组织，其每一结构单元由两组以上同心圆组成，对应于菜花头状表面形貌的镀层见图 7.2-8a；另一种是树木年轮状组织，其每一单元由若干同心圆组成，对应于土豆状表面形貌的镀层，见图 7.2-8b。

还有一种链环状组织是树木年轮状结织的一种特殊形式，见图 7.2-9。





(a) 快速镍的束结状横截面组织



(b) 镍钨50的树木年轮状横截面组织

图 7.2-8　刷镀层横截面组织

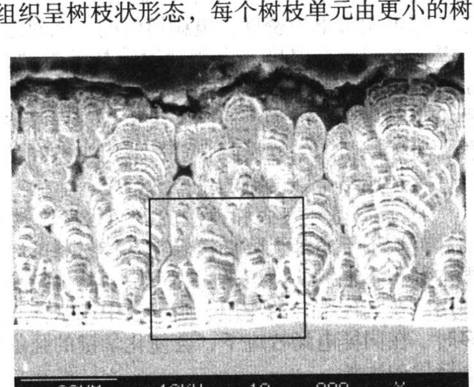
链环状组织成因与电刷镀前零件的表面状况密切相关，镀层一般是沿零件表面的加工刀痕或轧制方向形成链环状组织。

(3) 电刷镀层的断面组织

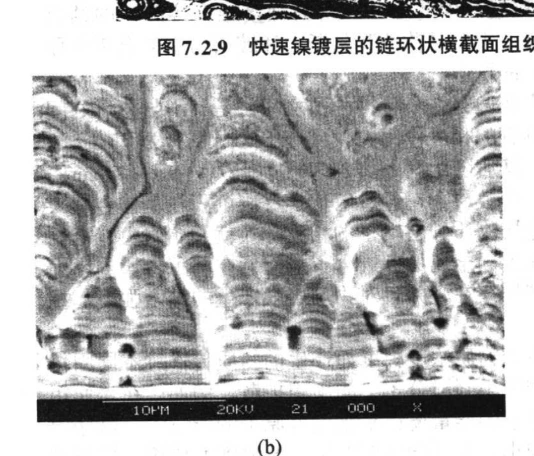
电子显微镜下观察的电刷镀层断面组织如图 7.2-10 所示。

从图 7.2-10 快速镍镀层的断面组织形貌图可以看出，镀层断面组织由三个连续的具有不同特征的区域组成。第一部分，在靠基体一侧，厚度约为 4 μm，为均匀平整的层状结构构成，但存在一些微孔洞和纵向裂纹。第二部分，厚度约为 7 μm，由弧度较小的层状结构构成并向生长方向轻微凸出。第三部分，是第二部分向生长方向的延伸，也由层状结构组成，但其弧度较大，呈明显的凸出形态。总的来看，电刷镀层断面组织呈树枝状形态，每个树枝单元由更小的树枝单元构成，每个小的树枝单元内部呈层状分布，由厚度小于 50 nm 呈弧形的层组成，起止于树枝状单元的边缘。

图 7.2-9　快速镍镀层的链环状横截面组织



(a)



(b)

图 7.2-10　快速镍镀层断面组织（b 为 a 中方框部分放大图）

6.2　镀层与基体的结合机理

(1) 镀层形成的过程

电刷镀是一种电镀过程，存在着两类导体导电的作用，即电子的定向移动和离子的传输。镀液中的金属离子在阴极得到电子，被还原为金属原子并沉积在作为阴极的零部件表面，形成镀层；同时，电解液里的阴离子向阳极传输，在阳极发生氧化反应，阳极材料组织结构逐渐腐蚀疏松。

由于存在着阴、阳两极的不同反应，实现了电子导电与离子导电的相互转化，使得从电源流出到阴极的电子通过电极上的电化学转化及电解液中阴阳离子的定向传输，得以从阳极流入电源，构成完整回路，这就是电刷镀中电流流动的机理。

金属离子在阴极上还原出金属的过程非常复杂，可简要将形成镀层的实际过程大体分为四个步骤。

1) 物质迁移　液相中的水合金属离子或其络合离子到达阴极表面，该阶段包括对流、扩散、电迁移等步骤，这些步骤不一定全部出现，如在支持电解质浓度较高的情况下，电迁移的影响可以忽略不计。

2) 电荷转移　金属离子在电极表面得到电子，还原成吸附态的金属原子。该步骤中首先是电极表面液层金属离子周围水分子的重排和水化程度降低，致使中心离子中空的价电子能级提高到与电极中的费米能级相近，然后电子在电极与离子之间跃迁，形成仍然保留部分水化层和保留部分离子电荷的金属原子，这些中间活化态粒子具有一定的离子性质，习惯上称为吸附原子；该过程可在电极表面任何地点发生。

3) 表面扩散　吸附态金属原子在电极表面扩散到达晶格生长点，该过程中，热运动可导致吸附原子彼此之间偶然靠近而形成新生的二维或三维原子簇，以及新的生长点和生长线，如果这种原子簇达到一定尺寸，则可能形成新的晶核。



4）嵌入晶格　金属吸附原子进一步失去剩余的水化层，成为金属晶格上的金属原子。

上述第3）、第4）两步为结晶过程，因此，形成电镀层，包括物质传输、电荷转移、晶格化三个主要过程。

在形成金属晶体时还存在同时进行的两个过程：金属晶核的生成和晶核的生长，两过程的速度决定金属结晶的粗细程度。如果晶核的生成速度较快，而晶核生成后的成长速度较慢，则生成的晶核数目较多，晶粒则较细。反之，晶粒就较粗。提高金属电结晶时的阴极极化作用，可以提高晶核的生成速度，降低形成晶核的临界尺寸，有利于获得结晶细致的金属镀层。

（2）镀层的结合机理

镀层金属与基体金属的结合机理主要有以下几种形式。

1）机械镶嵌产生的结合　利用基体材料表面粗糙度而造成的镶嵌作用来实现镀层金属与基体的结合，称为机械镶嵌作用产生的结合，简称机械结合，主要有：

① 基体材料表面加工痕迹造成的机械镶嵌，基体材料由于机械加工过程或其他原因形成许多较小间距和微小峰谷的微观凹凸不平，这些起伏不平的痕迹使镀层的整体能够较稳固地卡在其间，起到一种镶嵌作用。

② 活化工序刻蚀后的微坑产生的机械镶嵌。活化工序实质上是一种电化学刻蚀过程，从微观上看，刻蚀后的基体正面会产生许多均匀分布的小坑，特别是外表小里面大的坑，在电刷镀时，由于镀液的分散能力和均镀能力可以把这些微坑都填补起来，把镀层整体十分牢固地镶嵌在基体表面上。

2）物理接触产生的结合　由物理接触直接产生的结合又称物理结合，主要是范德瓦尔斯力和镀层与基体金属间原子（或分子）的扩散。

范德华力普遍存在于各种分子之间，是分子与分子之间十分接近时具有的相互作用力。当分子之间距离为0.1 nm时表现为斥力，其后随距离的增加表现为引力；在1～10 nm时可忽略不计。当镀层金属经过电化学反应沉积在基体金属表面时，两种金属物质外层电子的相互变换就开始发生，范德华力就出现在不同金属的邻近分子之间，在两种金属的界面上，这种力同样存在，并且对物理接触产生的结合强度起重要作用。

扩散是由于物质浓度梯度而产生的物质传输，不同固体之间也存在着原子（或分子）的固相扩散。例如，在表面粗糙不平处，原子的能量要比平整之处原子的能量大，这些原子的脱出功较小，有可能向低能量、低浓度处传输。扩散的结果，是微粒在物体界面进入较低能量处的晶体晶格，与该处原子形成固溶体组织。由于原子（或分子）所具有的能量、运动状态、所处位置等因素的限制，扩散并不是获得较高结合强度的主要原因。

3）电化学行为产生的结合　电解液中的金属离子经过电化学作用还原为金属原子，继而形成镀层，与基体牢固地结合在一起，这就是电化学行为产生的镀层与基体的结合。

① 金属键合。镀层金属与基体金属一般都是不同化学成分的固体，在它们的界面上，每个镀层原子都与一些基体原子按照一定规律组成一定形式的晶格。这些原子并非简单堆砌，而是随原子得失电子存在着强烈的化学键合作用。金属晶体中的原子与自由电子所形成的化学键称为金属键，金属键合的强度决定于两种界面的晶体结构和晶面性质，而镀层结合强度则主要取决于键合强度。

② 固溶体。合金晶格点阵包含两个元素的原子，但晶格中原子的排列形式仍属于两个元素中的任一种，并不组成新的晶格结构，这种晶体结构称为固溶体。在镀层与基体两种金属的界面之间，固溶体仍能保持与基体金属相同的晶体结构，但由于合金中含量较少组元原子的溶入，会引起晶格畸变和晶格常数的变化。

固溶体根据溶入原子所处的位置可形成间隙固溶体和置换固溶体：原子半径小于0.1 nm的元素，如H、O、N、C、B等可处在基体金属晶体结构的间隙处形成前者：而原子半径较大的组元，只能置换基体原子而位于晶体结构的结点上形成后者。

由于一般晶体结构的间隙很小，溶入的原子会造成强烈的晶格畸变，因此间隙固溶体的溶解度总是有限的，置换固溶体可分为无限置换和有限置换两种固溶体，例如Cu-Ni合金就是无限置换固溶体，Al-Fe合金则只能成为有限置换固溶体。影响固溶体类型的基本因素是原子的尺寸、晶格的点阵形式及常数、元素的电化学性质等。

形成置换固溶体的基本条件可归纳如下：元素序号相近、原子半径相近、晶格类型相同、晶格常数相近，能同时满足上述条件即可形成无限置换固溶体，部分满足上述条件可形成有限置换固溶体，不能满足上述条件则不能形成置换固溶体。例如Cu与Ni，能同时满足4个条件，故可形成无限置换固溶体，而Al与Fe只能有限的满足上述条件，故只能形成有限置换固溶体。

综上所述，在镀层与基体结合强度上，主要是电化学结合的贡献，其次是机械结合和物理结合。

（3）提高镀层与基体结合强度的途径

1）提高金属键键合程度　金属键是镀层与基体材料结合中最主要的一类力，不仅镀层与基体材料在彼此的界面处靠这类力结合，而且在镀层增厚过程中，金属晶格的长大也是靠这类力结合。从电化学结晶原理来看，电刷镀工艺参数，即电刷镀电流密度、电刷镀时间、相对运动速度，镀液与基体材料表面温度和电刷镀镀液技术参数，即镀液浓度、pH值、电导、镀液组分与络合物性质等因素对金属键键合程度影响最大，因为上述因素决定着镀层晶格生长的主要历程，对镀层组织结构影响显著，所以工艺和技术参数选择失当，是造成结合强度差的主要原因之一。

2）提高基体表面和镀液的清洁程度　被镀基体表面不洁和镀液不干净都会降低镀层与基体材料的结合强度，甚至根本沉积不上镀层。这是因为镀层与基体结合主要靠电化学作用以及其他结合的作用，当镀液中或基体表面上的杂质增多时，在同样电场效应下，会使化学键的强度降低，甚至阻隔镀层的生长。

3）提高被镀基体材料表面预处理质量　从镀层与基体材料的结合来讲，基体材料表面状态对其影响甚大，很多研究资料把两者的结合看作提高镀层性能的重要原因。事实也证明，基体表面不预处理无法在此后的工艺程序下形成结合强度好的镀层，预处理失当形不成高质量的镀层；预处理良好的基体表面会出现微坑、微沟等微观凹凸不平。这些不平是产生良好结合的基础，在此基础上，选择正确的电刷镀工艺参数、镀液技术参数和清洁的镀液，就可以镀出结合强度优良的镀层。相反，电净处理不当，表面油膜未除尽，使镀层与基体两种金属间无法形成金属键合，会造成镀层的剥离。活化不足，会在基体表面产生一层游离碳，造成镀层与基体结合不牢；而活化或电净过分，会使基体材料产生晶界腐蚀或氢脆，造成镀层的脱落。

6.3　镀层的强化机理

电刷镀镀层比普通金属材料和槽镀镀层有更高的硬度和耐磨性，采用X射线分析和透射电镜对几种镍镀层组织结构的分析研究，表明镍镀层的强化机理是超细晶强化，高密度位错强化和固溶强化。

用透射电镜对镀层观察，可知电刷镀层为纳米晶与微米



晶的混合体，超细晶粒的获得与电刷镀工艺特点密切相关。电刷镀时的局部电流密度比槽镀大几倍到几十倍，明显提高了阴极极化作用，这种大电流密度使过电位和双电层的电场强度很高，晶核能稳定存在的临界尺寸减小，有利于形成大量的细晶核。电刷镀工艺中的相对运动也是形成镀层晶粒细化的主要原因之一，使镀层金属在由形核到长大的完整历程中被人为打断，其实质上是大电流密度下的断续电结晶，时间的断续造成局部晶粒尚未来得及长大就暂停了生长，等下一次通电时，又从头开始形核，从而使镀层晶粒细化；另外，镀液是有机络合物的水溶液，金属离子含量高，而且大多以络离子的形式存在，络合剂不仅与金属离子形成的络离子提高了阴极极化作用，而且很多还是表面活性物质，也能提高阴极极化作用，从而使得晶核的临界尺寸变小，这也是获得超细晶粒的原因。超细晶粒的存在，使单位体积内的晶界增加，变形抗力增大，从而使镀层得到强化。

位错原是金属晶体的一种线缺陷，但是非常高的位错密度反而能收到降低晶体易动性的效果。位错、层错密度增大（见图 7.2-11、图 7.2-12），使镀层的晶体处于一种动态的相对稳定，变形几率减小，镀层得以强化。另外，位错缠绕和微孪晶，则都是因电刷镀过程中高度的不平衡电结晶过程造成的，它们对造成镀层晶体点阵畸变，提高抗变形能力也能起到一定的作用，也是使镀层强化的重要因素。




图 7.2-11 快速镍镀层的位错及纠缠 TEM 照片，40 000×

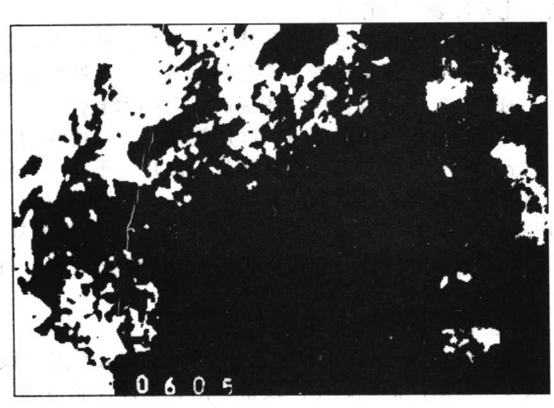


图 7.2-12 快速镍镀层的层错 TEM 照片，60 000×

关于在 X 射线衍射谱线中得到的单相镍组织，对镍-钨 50 镀层来说表明合金元素如钨、钴等成分已固溶于镍基体中，固溶体也会引起晶体点阵的畸变，故固溶强化的作用也能对镀层强化起到一定效果。

6.4 镀层的再强化机理

镀层的再强化现象，是指镀层硬度在一定温度范围内随温度上升而上升的现象。

1）第二相析出并呈弥散分布是镀层再强化的主要因素，镀层随温度提高，相结构会发生很大变化，在再结晶温度前有的镀层有新的第二相析出，这些新相大多由过渡元素如铁、钨、镍、铜、钴等和原子直径很小的非金属元素如氢、碳、硼、磷、氮等形成，这些碳化物、硼化物、磷化物等形成镀层基本结构中的间隙相或间隙化合物，具有很高的熔点和硬度，使镀层获得再强化。

2）在温度升高的过程中，镀层中的氮元素扩散到位错附近，形成被称为 Cotreu 气团强化，这种强化气团能使镀层硬度在 100～300°C 范围内得到提高，从而使镀层得到二次强化。

一般来说，弥散再强化多见于多元素镀层，而氮气体团扩散再强化机制多见于单元素镀层。

另外，关于非晶态镀层，其非晶态组织随温度升高而向晶态转变的过程也能对这类镀层的再强化起到一定的作用，这也是非晶态镀层二次强化性能高于其他镀层的原因之一。

7 镀层质量检验

7.1 定性检验

（1）外观检验

镀层表面应均匀致密，无针孔、麻点、起泡、脱落、烧焦，无海绵状沉积层，无结瘤、无局部组织粗大等现象，镀层色泽应均匀一致。镀层上如有上述不良现象，应作为检验结合强度的重点部位。

（2）结合强度检验

1）弯曲法　用低倍率（4～5 倍）放大镜观察弯曲变形区域，镀层应没有任何形式的起皮与剥离；对出现微裂纹的镀层可用刀片撬之，应不发生镀层的剥落。

2）锉削法　镀层应不剥落。

3）划痕法　在划痕直线交叉处镀层不应有起皮、剥离现象。

4）温度冲击法　镀层不应出现起皮与剥离现象。

5）压磨法　在压磨部位镀层不应发生局部隆起和剥落现象。

6）锤击法　镀层被锤击的印痕四周应无隆起、起皮、剥离现象。

7）凿剥法　被凿处镀层不应产生剥离现象。

8）偏车法　试样基体与镀层相交之处应无起皮和剥离现象。

9）偏磨法　试样基本与镀层相交之处应无起皮和剥离现象。

10）粘贴法　检查胶带表面，应无镀层粘附。

（3）孔隙率检验（详见第 16 篇）

（4）耐蚀性检验（详见第 16 篇）

7.2 定量检验

（1）厚度检验

厚度检验主要介绍金相法。将浸蚀过的试样放在具有测微目镜的金相显微镜上，测量断面上的镀层厚度。在同一测量位置，一般以至少是 3 次读数的平均值作为测得值；如需测定平均厚度，则应在镶嵌试样的全部长度上测 5 点，取其算术平均值。关于显微镜放大倍数的选定：镀层厚度在 0.02 mm以上用 200 倍；0.02 mm 以下用 500 倍。

（2）一次沉积层厚度估算

以快速镍电刷镀为例。

将镀笔在阴极表面经过一次刷镀后金属镍在阴极表面上的沉积层厚度，称为一次沉积层厚度。该厚度可以认为是镀层在生长方向上的最大晶粒尺寸，通过计算该厚度，可在一定程度预知镀层晶粒的尺度。因此，一次沉积层厚度的估算很有必要。估算时，假定电刷镀过程是稳定的，镀笔作匀速



运动。

已知电刷镀过程中的电流强度 A（安培），镀液的耗电系数（由试验测得）C（$A \cdot h \cdot dm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$），镀笔与阴极接触面积 S（dm^2），镀笔的宽度 B（cm），镀笔运动速度 V（$m \cdot min^{-1}$），设当镀笔在阴极表面上运动一次时，在镀笔宽度方向上经过一个镀笔宽度所需的时间为 T（h）。则镀层增加的厚度，即一次沉积层厚度 h（μm）：

$$T = \frac{B}{100 \times 60V} \tag{7.2-1}$$

消耗的电量 Q（A·h）为：

$$Q = AT = \frac{AB}{6\,000\ V} = CSh \tag{7.2-2}$$

厚度 h（μm）为：

$$h = \frac{Q}{CS} = \frac{AB}{6\,000\ V} \times \frac{1}{CS} \tag{7.2-3}$$

试验中所用镍基电刷镀液的耗电系数约为 $0.104\ A \cdot h \cdot dm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$。将它代入方程（7.2-3）后，经整理得到一次沉积层厚度计算公式为：

$$h = 1.6 \times 10^{-3}\frac{BA}{VS} \tag{7.2-4}$$

如果电刷镀过程中的电流强度为 5 A，镀笔的宽度为 3 cm，镀笔速度为 $9\ m \cdot min^{-1}$，镀笔与阴极接触面积约为 $0.09\ dm^2$，将这些参数代入式（7.2-4）中，得到一次沉积层的厚度约为 0.0 296 μm，即 29.6 nm。

另外，镍离子在阴极表面上发生还原反应，利用反应过程中物质的量的关系也可计算出一次沉积层厚度。镍离子在阴极表面发生以下反应：

$$Ni^{2+} + 2e = Ni \tag{7.2-5}$$

设参与反应的电子的物质的量为 n 摩尔，电子的个数为 m。那么，生成的镍的物质的量 N 等于 $0.5\ n$。电刷镀过程中的参数与上面相同，在镀笔宽度方向上经过一个镀笔宽度所需的时间为 T（h）为：

$$T = \frac{B}{100} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{60} \tag{7.2-6}$$

在时间 T 内所消耗的电量（库仑数）为：

$$Q = A \times T \times 3\,600 \tag{7.2-7}$$

相应的电子个数为：

$$m = a \cdot n = kQ = k \times A \times T \times 3\,600 \tag{7.2-8}$$

式中，$a = 6.0238 \times 10^{23}$（阿弗加德罗常数）；$k = 6.24 \times 10^{18}$（波尔兹曼常数）。可以得到生成的镍的物质的量为：

$$N = 0.5n = \frac{k}{a}A\frac{60B}{200V} \tag{7.2-9}$$

在一个镀笔与阴极的接触面积内，所生成的镍的质量 M 为：

$$M = 58.7 \text{ 为镍原子量} \tag{7.2-10}$$

在这样的一个面积内，生成的镍的体积 Vl（dm^3）为：

$$Vl = S \times \frac{h}{100\,000} \tag{7.2-11}$$

则所生成镍的厚度为：

$$h = \frac{Vl}{S} \times 100\,000 = \frac{M}{1\,000\rho} \times \frac{1}{S} \times 100\,000 = \frac{100M}{\rho S} \tag{7.2-12}$$

上式中，$\rho = 8.90\ g \cdot cm^{-3}$，为金属镍的密度。将式（7.2-8）~式（7.2-10）代入式（7.2-12）后，得到当镀笔在阴极表面运动一次后所得一次沉积层的厚度为：

$$h = 58.70\frac{k}{a}A\frac{B}{200V} \times \frac{6\,000}{S\rho} = 0.01824 \times \frac{AB}{VS\rho} \tag{7.2-13}$$

将式中各参数的值代入式（7.2-13）后得到一次沉积层厚度为 $h = 0.037\ 96$ μm，即 37.96 nm。

两种计算方式得到的一次沉积层厚度比较接近，考虑到实际施镀过程中各参数的波动，实际的厚度与计算出的理论值存在一定差异，镀层的一次沉积厚度应在 50 nm 左右。因此，电刷镀层在沉积过程中，基质金属镍在生长方向上晶粒厚度应在 50 nm 左右。

其他镀层厚度可参照此方法估算。

（3）硬度及耐磨性检验（详见第 16 篇）。

8　电刷镀技术应用实例

（1）恢复磨损零件的尺寸精度与几何形状精度

在工业领域中，因机械设备零部件磨损造成的经济损失是十分巨大的。据有关资料介绍，美国每年因磨损造成的损失高达 1 000 亿美元，我国每年因磨损造成的损失也在 200 亿元以上。目前我国的设备资产已达 1 万亿元，改革开放以来，进口机电设备已达 1 千亿美元，这么多的设备在运行中，磨损和划伤是不可避免的，因此，用电刷镀恢复磨损零件的尺寸精度和几何形状精度是行之有效的方法。

（2）填补零件表面的划伤沟槽、压坑

零件表面的划伤沟槽、压坑，是运行的机械设备经常出现的损坏现象。尤其在机床导轨，压缩机的缸体、活塞，液压设备的液压缸、柱塞等零件上最为多见。用电刷镀或电刷镀加其他工艺修补沟槽、压坑是一种既快又好的方法。

（3）补救加工超差产品

1988 年 5 月，首钢冶金机械厂承造的首钢第一炼钢厂连铸设备，因 7.5 t 钢包回转台的柱塞尺寸小了 0.12 mm，而影响整个设备的安装试车工期。一炼钢厂的连铸设备是由瑞典专家监制、我国自己生产的，技术要求十分严格。柱塞全长 1 333 mm、直径 520 mm，材料为 40Cr，超差后采取镀硬 Cr 的办法补救，但没能达到预期目的。为了保证厂里能按时安装试车，采用电刷镀技术，仅用 12 h，就将柱塞修复完毕，电刷镀面积达 122.5 dm^2。修复完成后，厂方到现场组织了检验，对修复质量表示满意。该设备已交付炼钢厂使用。

（4）强化零件表面

用电刷镀技术不但可以修复磨损零件的尺寸，而且可以起到强化零件表面的作用。

一些气体压缩机的缸套。往往是用铸铁、铸钢材料制造的，耐磨性不高。吉林化学工业公司电石厂、化肥厂把铸铁钢套的内壁上电刷镀镍镀层用于提高缸套的耐磨性。

在机制行业中，热锻模具，冷压模具、注塑模具的用量大，制造周期长，成本高，因此模具的修复和延寿有重要意义。全军装备维修表面工程研究中心利用电刷镀能强化零件表面的优点，修复了大量的模具型腔。有些模具为了延寿，可在模具型腔表面刷镀 0.01 ~ 0.02 mm 的非晶态镀层，可以使寿命延长 20% ~ 100%。

（5）提高零件表面导电性

山东齐鲁石化公司 30 万吨乙烯工程是国家重点建设项目，该公司氯碱厂的烧碱生产设备是由日本设计制造的。由于日方在设计计算中的失误，使得在烧碱生产中，电解槽汇流铜排的实际工作温度将超过设计允许的最高温度。为了降低汇流铜排温升，采取在汇流铜排接头部位镀银的方法，减小电阻，降低温升。汇流铜排由 328 块宽、厚、长短不一的纯铜板组成，最短的 1 005 mm，最长的 6 570 mm。要求在每块铜板的两头搭接部位镀上 250 mm × 400 mm、厚 15 ~ 20 μm 的银层，累计需要 954 个表面共 6 470 dm^2，采用电刷镀技术在现场施工，节约了大量的白银，避免了长途运输，也保证了镀银的质量，使用效果良好。

中国科学院计算所为了提高大型计算机的工作可靠性，把电刷镀技术应用在计算机工程中。他们在电路接点处进行电刷镀金处理，既能保证接点处有很小的接触电阻，又能防



止接点处金属氧化造成的断路。

(6) 提高零件的耐高温性能

钢铁工业中的结晶器是一个易损件，钢液从结晶器中流过时，要求结晶器既要散热性好，又要耐磨性好，结晶器由纯铜材料制成。首都钢铁公司炼钢厂，为了延长结晶器的使用寿命，在铜结晶器的表面电刷镀薄薄的一层镍，对散热性能影响不大，而耐磨性提高较多。

(7) 改善零件表面的钎焊性

把一些难钎焊材料硬要用钎焊的方法连接在一起，是十分困难的。而在这些难钎焊的材料表面上刷镀某些镀层后，钎焊将变得非常容易。在用电刷镀修复机床导轨深度划伤的沟槽时，往往需要钎焊锡铋合金。如果在铸铁导轨划伤处直接钎焊锡铋合金，由于锡铋合金对铸铁的润湿性不好，钎料很难流满沟槽各处。而当在铸铁导轨划伤处先电刷镀一层镍和一层铜时，再钎焊锡铋合金，由于锡铋合金对铜的湿润性角很小，钎料很容易流满沟槽各处，使钎焊变得容易而且有较高的结合强度。

(8) 减小零件表面的摩擦因数

当需要零件表面具有良好的减摩性时，可选用铟、锡、铟锡合金、巴氏合金等镀层。试验证明，在滑动摩擦表面或齿轮啮合表面上电刷镀 0.6～0.8 μm 的铟镀层时。不仅可以降低摩擦副的摩擦因数，而且可以有效地防止高负荷时产生的黏着磨损，具有良好的减摩性能。海军某舰艇变速箱的齿轮就是用电刷镀铟的办法克服黏着磨损的。

利用复合电刷镀方法，在镍镀液中加入二硫化钼，石墨等微粉，可减小镀层的摩擦因数，并起到自润滑的作用。

(9) 提高零件表面的防腐性

根据防腐要求和零件工作条件选择镀层，在实际应用中，可以把阴极性镀层和阳极性镀层交替电刷镀，通过电刷镀多层金属防腐镀层获得更优良的耐腐蚀性能。

(10) 装饰零件表面

电刷镀层也可以作为装饰性镀层提高零件表面的光亮度或工艺性。如在金属制品、首饰上镀金、镀银层会使这些制品更为珍贵。在一些金属、非金属制品上还可以进行仿古电刷镀，如在秦兵马俑上电刷镀仿青铜色，不仅使非金属的陶瓷或陶土俑显露出金属的色泽。而且电刷镀上去的斑斑锈蚀使兵马俑尤如刚出土的文物，使人真假难分。

(11) 在军事装备上的应用

1) 在坦克装甲车辆上的应用　装甲兵工程学院首先把电刷镀技术用于坦克零件的修复，由于坦克零件的传动机构是对称布置的，因此，一侧安装电刷镀修复品作为试验件，另一侧安装新品作为对比件。通过测量跑车前后零件尺寸的变化来计算磨损量，进行相对耐磨性对比。

如用电刷镀修复了 6 种工作条件的 18 项履带装甲车辆零件共 21 件 71 个表面，装在车辆上进行实车考核，车辆行驶了 1 180 km，机件运转正常，操纵灵便，各密封面无甩油故障，电刷镀件比新品耐磨性平均高一倍以上。又如车体后桥部分两侧各有两个轴承安装孔，这是传动装置的安装基准孔，并且负荷大，精度要求高，该孔在使用中出现了变形、磨损，因车体太大过去很难修复。后来应用电刷镀进行了修复，以特殊镍打底层、快速镍恢复尺寸并作为工作镀层，镀层厚度为 0.18 mm，内圆柱面的椭圆度用电刷镀方法进行矫正，未经镗孔就修复到了标准尺寸，试车后经分解鉴定镀层与基体结合良好，镀层质量全部合乎要求，修复件镀层磨损量平均为新品件同样表面磨损量的 1/2～1/3。

2) 在航天装置及飞机上的应用　某航天装置上有一个零件，精度很高，公差为 0.002 mm，要求镀层成分纯度高、应力小、孔隙率低、耐腐蚀，原工艺用槽镀法电镀，成品率只有 10%～20%，装甲兵工程学院受研制单位委托，试用电刷镀镀覆了 6 个零件，镀层厚度 0.06 mm，再经精加工后测量鉴定，其尺寸、同轴度、粗糙度都在要求范围内，镀层性能也符合技术要求，解决了该元件生产中的难点。

在借鉴民航北京维修基地用电刷镀修复飞机零件的经验基础上，装甲兵工程学院对空军某飞机起落架进行修复。该机起落架有一个爪形连接器，连接器平面矩形齿的啮合间隙允许 0.01～0.02 mm，使用中很容易磨损超差，过去磨损后将起落架全部分解采用堆焊法修复，不仅零件容易变形，修复质量低，而且修复工时长，延误飞机使用。用电刷镀修复起落架连接器，只要将连接器分离开就可以进行现场修复，4 h 就可修好，修复费用仅为过去修复费用的千分之一。

电刷镀技术是表面工程中一种非常有活力的通用表面修复技术，也是装备再制造的关键技术之一，有重要的国防价值和经济价值。但人们对它的研究还不够深入，无论是设备、镀液、工艺、还是镀层形成机理、强化机理，都还有大量工作要作。通过不断深入的开发、研究，电刷镀技术的工艺、理论必将更加趋于完善，其应用前景必将更加广阔。

编写：马世宁(装甲兵工程学院)、
涂伟毅(新疆驻 63655 部队)



第3章 安全与防护

电镀是金属或非金属进行表面处理的加工技术，其通用性很强，使用面广，电镀生产几乎遍布国民经济的各个领域。电镀过程（也包括镀前处理和镀后处理）中使用了很多金属材料和各种化学药品，其中有许多金属和化学药品是对人体有危害的，有的毒性很强，危害极大。例如：电镀中大量应用的氰化物、氟化物、六价铬化合物、强酸、强碱、金属镉及其化合物、铅及其化合物等。如果电镀过程中，对这些有害物质认识不够、操作不当或一时疏忽，不仅直接危害电镀操作人员的身体健康，甚至于会有生命危险。另外，电镀又是一种复杂的化学和电化学过程，在反应过程中也会产生一些有害的气体、废液和废渣，若不能有效的和及时的进行防护和无害处理，还会对环境产生严重污染。因此，必须对电镀使用和产生的有害物质，提高预防和治理污染的自觉性。电刷镀生产中的安全防护与电镀相同。

1 有害物质浸入人体的途径

有害毒物浸入人体的途径一般是通过呼吸道、皮肤、和消化道三条途径。在生产过程中主要是通过呼吸道和皮肤浸入人体；而生活性中毒则以消化道为主。职业中毒是经消化道浸入是次要的。通常使用已被毒物污染过的手取食或吸烟，或粘附于咽部的毒物经消化道浸入肠胃。若发生意外事故，毒物有可能直接进入口腔。

1.1 经呼吸道浸入

人体肺泡表面积很大，这有利于吸收毒物浸入人体。在电镀过程中，即使空气中有害物质含量很低，每天也将有一定量的有害物通过呼吸道进入人体。

由于从鼻腔至肺泡整个呼吸道各部分结构的不同，对毒物的吸收也不同；愈入深部，表面积愈大，停留时间愈长，吸收量愈大。当然也和吸收量的大小、有害物的类型与颗粒、溶解度大小有关。另外，环境温度、湿度、和接触毒物的条件等有关。

肺泡内的二氧化碳，可能对增加某些毒物的溶解度有一定的影响，从而促进了有毒物质的吸收。

1.2 经皮肤浸入

有些毒物可透过无损皮肤和经毛囊的皮脂腺被吸收。经表皮浸入体内的毒物通常是经过三种屏障：第一是皮肤的角质层，一般相对分子质量大于300的物质，不易透过无损皮肤；第二是位于表皮角质层下面的连接角质层，它能阻碍水溶性物质的通过，但不能阻碍脂溶性物质透过，毒物通过该屏障后即扩散，经毛细血管进入血液；第三是表皮和真皮连接处的基膜。脂溶性毒物经表皮吸收后，还需有水溶性，才能进一步扩散和吸收。所以对水和脂都溶解的物质（如苯胺），容易被皮肤吸收。

毒物经皮肤浸入毛囊后，可绕过表皮直接透过皮脂腺和毛囊壁浸入真皮，再从下面向表皮扩散，但这个途径不如经表皮吸收重要。电解质和某些重金属，特别是接触汞后，可通过此途径被吸收。

某些气态毒物如果浓度较高，即使在室温条件下，也可同时经以上两种途径被吸收。

如果表皮屏障的完整性遭到破坏，如外伤、烧伤和烫伤等，可促进毒物的吸收。潮湿也可促进经皮肤的吸收，特别是对于气态物质更为重要。有机溶剂经常沾染皮肤，使皮肤表面的类脂质溶解，在一定程度上也可促进毒物的吸收。

黏膜吸收毒物的能力远比皮肤强，部分粉尘也可通过黏膜吸收。

1.3 经消化道浸入

许多毒物可通过口腔进入消化道而被吸收。肠胃道的酸碱度是影响毒物吸收的重要因素。胃液是酸性的，对弱碱性物质可增加其电离，从而减少其吸收；而对弱酸性物质，则具有阻止电离的作用，因而增加其吸收。脂溶性和非电离的物质能渗透过胃的上皮细胞。胃内的食物、蛋白质和粘液蛋白等可减少毒物的吸收。

小肠内分布不少酶系统，可以使已与毒物结合的蛋白质或脂肪分解，从而释放出游离的毒物而促进其吸收。在小肠内有毒物质可经细胞壁直接透入细胞，特别对大分子的吸收是这样。在化学结构上与天然物质相似的有害物，可以通过主动的渗透而被吸收。

2 有害物质的来源及危害性

在电镀生产中使用了大量的原材料和化学药品，其中有许多是对人体和动植物具有一定危害性，有的甚至是剧毒物品，如果对其特性和危害性不够了解或认识不清，就可能会造成严重事故，甚至会有生命危险。下面将对几种主要有害物质及毒性作以简要介绍：

2.1 酸和碱

酸、碱是电镀中经常使用的化学物质，危害较大的有强碱（如氢氧化钠和氢氧化钾等）和强酸（如硫酸、硝酸和盐酸等）。

氢氧化钠和氢氧化钾又称苛性钠和苛性钾，它们是典型的强碱，腐蚀生物机体的特性较强，如果咽下它的水溶液就会产生呕吐、心区剧痛、衰竭、虚脱等症状，严重者可以致死。它对皮肤、黏膜、角质和角膜等有极大的溶解作用，所以应避免和它们直接接触。

浓硫酸又称发烟硫酸，在空气中产生白色硫酸烟雾，其毒性和腐蚀性极强，会强烈刺激咽喉、眼和呼吸道。它与皮肤和组织中的水分作用而发生烫伤，这种烫伤不生成保护性痂皮，可一直向纵深浸蚀。遇到此种情况时，最好用大量的水冲洗后，再用碳酸氢钠或石灰水溶液进行洗涤。另外，在稀释浓硫酸时，一定要注意将浓硫酸加入到水中；反之，会蹦溅烧伤，而带来严重事故。

浓硝酸又称发烟硝酸，在空气中会产生二氧化氮和硝酸的烟雾，其毒性、氧化性和腐蚀性都很强烈，若与木棉、棉布及其他有机物大面积接触时，就会由于其强烈的氧化性作用而发生自燃，如果溅到皮肤的局部处，由于严重腐蚀使皮肤变为黄色而留下斑痕。其对人的某些危害性和浓硫酸差不多。

氯化氢溶于水就是盐酸，浓盐酸由于有氯化氢的蒸汽而在空气中会发烟。气体状的氯化氢会刺激黏膜，产生鼻中隔溃疡；刺激眼睛时会引起结膜炎和角膜炎；刺激皮肤时就会引起暂时性的刺激炎症。

另外，在电镀中使用的酸碱废水，必须经过中和处理才能排放，《生活用水卫生标准》的 pH 值为 6.5～8.5；《污水综合排放标准》规定的 pH 值为 6.0～9.0。如果排放的酸碱废水不能达到标准，则会污染环境，带来不良后果。若生活



用水中混入了酸碱废水，长期饮用对人体健康将会产生严重影响；若排入江河湖塘会危害水中微生物的生存，而许多微生物对水质起着重要的净化作用；若排入农田中，会破坏土壤的结构，影响土壤的肥力、透气和蓄水性，影响农作物生长；若鱼类和牲畜等使用了酸碱废水，对其肉质、乳汁将产生不良的影响，人食用后将影响健康。

2.2　氰化物

氰化物是一种剧毒的物质，氰化物对人的致死量仅为 0.05～0.1 克。在电镀中使用的氰化物主要是氰化钠、氰化钾和氰氢酸，它们都有剧毒。氰化物经口、呼吸道或皮肤进入人体，极易被人体吸收。氰化物进入胃内，在胃酸的作用下能立即水解为氰氢酸而被吸收，进入血液，造成呼吸链中断，使细胞窒息而死亡。少量氰化物经消化道长期进入人体，会引起慢性中毒，出现头疼、头晕和心悸等症状。在非致死量范围内，氰化物在体内能逐渐被解毒。《生活饮用水卫生标准》规定最高允许浓度为 0.05 mg/L。

含氰废水是电镀生产中毒性最大的废水。氰化物污染水体引起鱼类、家畜乃至人群急性中毒。少量氰化物经消化道长期进入人体，会引起慢性毒害，会出现头痛、头晕和心悸等症状；对鱼类和其他水生物的危害，当浓度为 0.04～0.1 mg/L 时，就能使鱼类致死。此外，含氰废水灌溉农田会使农作物减产。《生活饮用水卫生标准》最高允许浓度为 0.05 mg/L。

2.3　镉及镉化合物

电镀镉层具有很多优异特性，因此在宇航、船舶和仪表等工业得到大量应用；但镉及其化合物有剧毒，近年来在努力寻找代镉镀层，并取得很大进展。

镉及其化合物对人体、鱼类和植物等均有危害，环境受到污染后，可在生物体内富集，引起慢性中毒，并有选择性的富集于肾脏和肝脏中，还使骨骼生长代谢受阻碍，从而造成骨骼疏松、萎缩和变形等；慢性中毒主要影响肾脏，还能引起贫血。大剂量的镉是一种强的局部刺激剂。含镉气体通过呼吸道引起肺炎、肺水肿、呼吸困难等。镉从消化道进入人体时，则会出现呕吐、胃肠痉挛、腹痛、腹泻等症状，甚至可因肝脏综合症而死亡。《生活饮用水卫生标准》规定镉含量不得超过 0.01 mg/L。镉及其化合物最高允许排放浓度为 0.1 mg/L（以镉计）。

2.4　六价铬及三价铬

铬酐是电镀工业中使用量很大的一种化工原料，主要用在镀铬、钝化、阳极氧化和退镀等工艺上，其水溶液随 pH 值不同，它以 CrO_4^{2-} 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 两种六价铬的形式存在。铬是人类和动物所必需的一种微量元素，缺铬会引起脉粥样硬化症。对植物生长有刺激作用，可提高收获量，但如铬含量过多，则对人和动植物都是有害的。

六价铬的毒性比三价铬的毒性高 100 倍，并可在人体和动植物体内蓄积。但三价铬对鱼类的毒性比六价铬高，六价铬是强致突变物质。六价铬化合物对皮肤有刺激和过敏作用。接触铬酸盐和铬酸雾部位，引起皮炎。六价铬经过切口和擦伤除进入皮肤，会因腐蚀作用而引起铬溃疡。六价铬对呼吸系统的损害，主要是鼻中隔穿孔、咽喉炎和肺炎。长期接触铬雾，会引起鼻隔膜糜烂，甚至穿孔。吸入高浓度的铬酸雾后，刺激黏膜、打喷嚏、支气管痉挛、咳嗽头痛、严重者引起肺炎等。

六价铬经消化道浸入，会造成味觉和嗅觉减退，以致消失。剂量小时也会腐蚀内脏，引起肠胃功能降低，甚至肠胃道溃疡，并影响肝脏功能。

因此，需对铬的污染要严加控制，在工艺上应尽可能采用低毒和无毒的物质以替代铬。《生活饮用水卫生标准》规定六价铬不得超过 0.05 mg/L，三价铬不得超过0.5 mg/L。

2.5　铅及铅化合物

电镀工业中有镀铅工艺，还有镀铅-锡合金，用量一般不大。在电镀废水中，铅来自铅阳极和各种金属中溶解出来的铅杂质离子，但在刷洗阳极时，含铅浓度较高，应注意安全和严格处理。

铅及其化合物对人体是有害元素，经饮用水或食物进入人的消化系统后，有 5%～10% 被人体吸收，当过量吸收后蓄积在骨骼中的铅会引起源性中毒，它主要损害骨骼造血系统，引起贫血和和运动及感觉的障碍。经常接触铅的人，当血铅达到 60～80 μg/100 mL 时，就会出现头痛、疲乏、失眠、记忆衰退和食欲不振等症状。《生活饮用水标准》规定铅最高允许浓度为 0.05 mg/L；《污水综合排放标准》规定，含铅及其化合物最高允许排放浓度为 1 mg/L（以 Pb 计）。

2.6　镍及镍化合物

镍在电镀工业中使用较多，除电镀镍外，还有电镀镍合金。镀液中主要使用硫酸镍和氯化镍等镍盐。镍及其化合物有毒，经常接触镍的皮肤，由于痕迹量的镍或溶于汗水的镍盐构成过敏症，而引起皮炎，有报告认为镍有致癌性。废水中镍可在土壤中富集，若镍含量高于 0.5 mg/L 对亚麻生长不利，浓度达到 15.9～29.4 mg/L 可使甜菜、番茄、马铃薯等生长减慢，镍对水稻产生毒性的临界浓度为 20 mg/L，《工业企业设计卫生标准》规定，地面水中镍的最高容许浓度为 0.5 mg/L；《渔业水质标准》规定不超过 0.05 mg/L。

2.7　铜及铜化合物

铜在电镀工业中使用量较大，镀液中主要含有各种铜盐，如硫酸铜、氯化铜、焦磷酸铜和氰化亚铜等，另外铜极板使用也比较普遍。

铜是生命所必需的微量元素之一，但过量的铜对人体和动、植物都有害。水中铜含量超过 3 mg/L 会产生异味，超过 15 mg/L 就无法饮用；含铜废水用于灌溉农田，铜可在土壤中富集并被农作物吸收，也会造成水稻和大麦生长不良，并污染粮食；铜对水生生物的毒性很大。

《工业企业设计卫生标准》规定，铜最高允许浓度为 0.1 mg/L；《生活饮用水卫生标准》铜的最高允许浓度为 1.0 mg/L；《渔业水质标准》为 0.01 mg/L。

2.8　氟化物

在电镀过程中，有不少镀种使用氟化物、氟硅酸盐或氟硼酸盐等有毒物，这些物质具有很强的腐蚀性，对人体具有较大的毒性，《生活饮用水卫生标准》规定，氟化物允许浓度为 <1.0 mg/L，且三废处理困难。

2.9　添加剂和表面活性剂等

在电镀工业中使用了较多的添加剂、络合剂、表面活性剂、整平剂、应力去除剂及杂质去除剂等种类繁多，绝大部分是有机化合物。虽然一般用量不大，但它们对人体和环境可能带来的危害性，目前对其研究和重视的还不够，大部分均未进行毒性和病理试验，因此需要加强这方面的研究和控制管理。虽然这部分物质的用量较小，但对其危害性绝不可忽视。

3　电镀“三废”的产生及控制

电镀三废是指电镀过程中产生的废液、废气和废渣。在



电镀过程中不可避免地会产生一定量的废液、废气和废渣，不仅直接危害人体的健康，并对环境造成严重危害。因此，必须认真对待和及时处理。

3.1 电镀产生的废液

电镀过程中产生的废液，其主要来源是在生产过程中镀件用的清洗水、镀液的过滤水、废镀液以及由于操作不当或管理不善引起的“跑、冒、滴、漏”等。废水中大部分的污染物是由镀件表面的附着液在清洗时带入的，因此减少镀件表面附着液和消除生产过程中的“跑、冒、滴、漏”是降低电镀废水量和减少污染很重要的环节之一。通常采用“逆流漂洗”，不仅减少了废液的排出，还节约了清洗用水。

任何电镀溶液，包括前处理和后处理，在使用过程中都会造成杂质的增加。比较理想的方法是采用连续过滤，并同活性炭吸附联动起来更好。当无连续过滤设备时，也应经常进行间断过滤，以减少有害物的污染。

在电镀过程中，镀液和处理液的带出往往是不可避免的，为了减少带出，采用的工序、工艺布置和挂具设计要合理，挂具装挂时要讲究，操作时在槽的上方停留时间不要太短等措施，都可减少镀液的带出。

电镀生产中使用的许多镀液都有一定的寿命期限，在更新溶液时，应该及时回收和有效的处理。有的浓溶液难以处理回收，也要妥善处置，尽量减少废液的污染。

电镀过程中发生的“跑、冒、滴、漏”现象，大部分是由于管理不善引起的，应加强对操作人员的岗位教育和严格管理。

3.2 电镀产生的废气

金属镀件在电镀前必须进行除锈和脱脂。除锈使用的酸溶液通常有硫酸、盐酸、硝酸和磷酸等，当镀件放入酸中进行酸洗时，金属氧化物（锈）被溶解的同时，金属表面也被酸蚀而放出氢气。当镀件放入碱溶液中进行电化学脱脂时，由于工作温度较高（60～80℃）和电流密度较大（通常为 3～10 A/dm^2），产生的气体就更多，阴极析出氢气，阳极析出氧气。

金属镀件在电镀过程中，阴极和阳极上除有金属的沉积和阳极的溶解外，还会有氢气和氧气的析出。若阳极发生钝化或使用不溶性阳极时，析出的氧气就更多。电极反应产生的氢气和氧气，在镀液中积聚成气泡，气泡逸出时夹带有镀液的微粒，并在液面下受到一定压力。当脱离金属表面时，速度较大，并有一定能量，升至液面在气象中爆裂，形成带镀液微粒的飞散。由此可知，镀槽中所产生的废气带有槽液微粒，其危害性可想而知。因此，在电镀过程中要尽量选用比较先进的工艺，在酸洗时加入适量的表面活性剂和缓蚀剂等；当化学脱脂和电化学脱脂时，尽量使用工作温度低的脱脂液和采用低的电流密度等措施，以减少气体的逸出。

3.3 电镀产生的废渣

电镀槽底的污泥是在清理镀液时产生的，当过滤镀液时也会产生一定量的废渣。但废渣的主要来源是在电镀废水处理过程中产生的。电镀废水的处理方法虽然很多，但目前应用比较多的是化学法，这也是国内外被推荐的一种方法。该法产生的废渣较多，因而废渣的聚集存在的问题较多，应该引起人们的广泛注意，并认真研究积极解决。一方面应该采用新技术、新工艺来减少废渣的来源；另一方面研究废渣的利用方法，使变废为宝。总之，废渣必须妥善处理，否则会造成二次污染。我国在减少废渣和废渣处理方面已经有了不少进步，但还需加强这方面的研究和管理工作。

4 电镀无害化生产的途径

应该制定有力的措施预防污染，使污染物产生之前被削减或消灭在生产过程中。这样就可从实质上避免污染的产生。让清洁生产不单纯是一个清洁生产技术问题，要贯穿到生产、管理、污染控制、流通和消费的全过程进行控制，因而是一个复杂的系统工程。因此，要实现清洁生产，必须首先转变观念。

4.1 全过程进行控制污染

在电镀生产的全过程进行控制，即从原材料选择和采购、生产工艺的优选、组织管理、污染控制、包装和储运等全过程对污染进行控制，并积极采用电镀的新技术、新工艺和电镀的清洁技术。

4.2 采用低毒或无毒工艺

采用低毒无毒工艺能从源头上减少或消除污染，因而是最积极的措施。无氰代替氰化电镀是从污染源开始，就避免了有毒物质对人体和环境的危害，并使处理污染物的费用大大降低。我国在消除电镀污染方面作了大量的工作，自 20 世纪 70 年代就大规模开展了无氰电镀的研究和应用，并取得了良好的效果。

（1）无氰电镀

以镀锌为例，现在氯化物镀锌和碱性锌酸盐镀锌已占主导地位，而氰化镀锌仅应用在军工产品和比较特殊要求的产品上，且多以中氰和低氰取代了高氰工艺。根据最近的调查，我国目前氰化物镀锌仅占 20%左右，碱性锌酸盐镀锌占 30%，氯化物镀锌占 45%，其他镀锌占 5%。从国外镀锌情况看，1990 年氰化镀锌占 97%，无氰碱性占 4%，氯化物镀锌占 3%；而到 1995 年，氯化物镀锌就占了 50%，碱性镀锌占 30%，氰化物镀锌仅占 20%。可见无氰化镀锌的进展是非常迅速的。由于新型添加剂的研究和应用，无氰镀锌的质量有了明显的提高，特别是氯化物镀锌的发展更迅速。

其次用量较大的是氰化镀铜，由于焦磷酸盐镀铜和酸性光亮镀铜的发展和应用，显著地减轻了氰化镀铜的使用量，焦磷酸盐镀铜成分简单，镀液稳定，电流效率高，分散能力和覆盖能力较好。镀层结晶细致，电镀过程中无刺激性气体逸出，可不用通风设备。镀液是中性溶液，对镀锌压铸件和铝上浸锌层以及塑料上化学镀层无浸蚀作用。硫酸盐镀铜工艺成分简单，成本低，便于维护和控制，随着组合光亮剂的开发和使用，能够得到镜面光亮、整平性和韧性良好的镀铜层。镀铜层多作为装饰性镀层的中间层使用，我国有些单位采用电镀合金的办法来代替电镀铜，如使用无氰电镀 Zn-Fe 合金，经抛光后镀铬；或镀光亮 Zn-Fe 合金后，闪镀铜，再镀铬，就可作为日用五金制品的防护装饰镀层，减少了环境污染。

无氰镀银和无氰镀金也取得了较大的进展。硫代硫酸盐镀银，成分简单，配制容易，覆盖能力好，电流效率高，镀层结晶细致，焊接性好。还有磺基水杨酸镀银、亚氨基二磺酸铵镀银和烟酸镀银等都取得了较好的效果；亚硫酸盐镀金，已在生产上得到广泛应用，镀液分散能力和覆盖能力良好，电流效率高，镀层光亮细致，沉积速度快，孔隙少，镀层与镍、铜、银等金属结合力好。

此外，还研究使用了无氰电镀合金，如柠檬酸盐镀 Sn-Zn 合金，焦磷酸盐和锡酸盐镀 Sn-Co 合金，无氰镀 Sn-Ni、Ni-W、Ni-Mo 合金等，都取得了较好的效果。

（2）无氟、无铅电镀

含氟镀液主要用在电镀铅、锡及其合金以及高效高速镀铬等。目前使用的高效高速镀铬，已逐渐被加入无氟复合有

机添加剂的镀液所取代。由于铅的毒性大，现在镀铅已很少应用。在镀锡生产线上，由于氟化物和氟硼酸盐具有适于钢板快速、常温电镀等优点，现在还占有相当的比重。从环保和发展考虑，现在已经研究并开始使用的有两种镀液可代替氟化物：一种是氨基磺酸盐镀液；另一种甲磺酸盐镀液，成分简单，维护容易，适合高速电镀，是今后发展的方向。

锡-铅合金作为焊接性镀层，已大量应用在印制版和电子元器件上。过去主要应用氟硼酸盐镀液，由于严重污染环境，自 20 世纪 70 年代末，已经对氨基磺酸盐、酚磺酸盐和甲磺酸盐等有机酸盐来取代氟硼酸盐进行了大量的研究，而以甲磺酸盐镀液的效果最好。

Sn-Pb 合金作为焊接性镀层，在电子元器件上应用甚广。长期以来，多采用氰化物电镀工艺，而氰和铅都有较大的毒性，对环境污染严重。近几年来，各国都在积极研究和开发无氰无铅的焊接性镀层，以取代氰化物电镀锡-铅合金。比较有希望的镀层有：锡、锡-铋、锡-银、锡-铜和锡-锌合金等，其镀层各有优缺点，已在优选方面取得了较大进展。

(3) 代铬（六价铬）电镀

1) 代装饰铬　装饰铬的特点是：外观光亮，有一定光泽，并有较好的耐蚀性。目前已进行研究和得到应用的代装饰铬层有 Sn-Co、Sn-Ni、Ni-W 和 Co-W 合金等，其中 Sn-Co 和 Co-W 合金的色泽更接近于六价铬镀层的外观和特性。

2) 代硬铬　可分为电镀合金、化学镀合金和合金复合镀层。

电镀合金。主要有电镀 Ni-P、Ni-B、Ni-Mo 和 Ni-W 及其三元合金等，以上这些合金都具有较高的硬度和耐磨性，特别是经过热处理后，其硬度超过 1 000HV。

化学镀合金。近年来化学镀合金发展很快，在工业上已得到大量应用。合金中磷含量对镀层的性能影响很大，磷含量低的镍-磷合金（含磷 1%～4%）镀层，其硬度为 700HV，经一小时 400℃热处理后，硬度达到 1 100～1 200HV，且镀液的分散能力非常好，目前认为是替代硬铬较为理想的镀层。

合金复合镀层。在合金电镀的基液中，如镍-磷、镍-硼、镍-钨合金等，加入适量微细的硬质颗粒，如金刚石、碳化硅、碳化硼、三氧化铝等，在表面活性剂和搅拌的条件下，就可得到高硬度和高耐磨的合金复合镀层，是代替硬铬的好镀层。

3) 三价铬代铬（Ⅵ）　由于三价铬毒性小，用三价铬电镀代替六价铬的新工艺，在镀装饰铬方面已取得了很大进展，目前正在开发镀硬铬的工艺。

另外，在用三价铬进行钝化处理方面也取得了很好的效果。

(4) 代镉电镀

我国在 20 世纪 70 年代，就开展了代镉镀层的研究，在以锌代镉方面进行了大量试验，并有部分镀镉产品用锌镀层所取代。此外，还研究了镉-钛合金镀层代镉，多用在军工产品上。但镉-钛合金中仍含有镉，污染问题仍没有解决。随着锌合金的应用和发展，对锌合金代镉也进行了许多研究，其中锌-镍合金具有最多的优点，特别是具有良好的耐蚀性和低氢脆性，还有锌钴合金等，已经在欧美和我国的航空和航天等产品上得到应用。另一种锌合金是锡-锌合金，其镀层特性与镉镀层比较相近，也是比较好的代镉镀层，已在生产上得到应用。

4.3 采用逆流清洗技术

电镀过程中采用逆流清洗技术不但能够有效地防治污染，还能够回收水和化工原材料，以实现电镀清洗水的闭路循环。

电镀工业从废水中排放的重金属占原材料很大的比重，以镀铬为例，铬酐作为镀铬层的来源，铬的使用率仅占质量分数 15%～25%，排入环境中的占质量分数 75%～85%，其中质量分数 41%～51%的铬酐是在清洗镀件过程中流失。如果采用逆流清洗技术，不仅可能实现不排或少排清洗水，而且可进入下一道工序重复使用。

逆流清洗技术是节约用水、实现闭路循环、预防污染比较理想的方法，并已得到迅速的应用。我国在 20 世纪 80 年代初，在镀硬铬生产线上就应用了间歇逆流清洗技术。目前，以逆流清洗技术为基本手段的各种组合工艺，如逆流清洗－蒸发浓缩，逆流清洗－离子交换，逆流清洗－化学处理等防治技术正在发展和使用，已成为我国防治电镀废水的主要发展趋势。

4.4 低浓度工艺

电镀废水中的污染物主要是由于镀件从镀槽（或镀前及镀后处理槽）中带出的，带出的量与槽液的浓度成正比。采用低浓度镀液不仅可以节约资源，还减少了污染。

目前，应用比较广泛的是低铬钝化。如镀锌低铬钝化，由过去铬酐含量每升 200～300 克，而现在使用的铬酐浓度仅 3～5 g/L，降低了几十倍，使钝化液废水中铬酸的含量下降到排放标准的浓度，其经济效益和社会效益是极其明显的。

又如，低浓度镀铬，过去使用铬酐的浓度 250 g/L，可降低至 100～150 g/L，也取得了较大的进展。近年来，新开发出的在镀铬溶液中加入稀土添加剂的工艺，称为稀土低温、低浓度镀铬，与原先的工艺相比，降低了使用温度和电流密度，提高了阴极电流效率，并改善了镀液的分散能力和覆盖能力，已经取得了很好的效果。

还有一些其他镀种，如镀锌、镀镍、镀铜等，都在研究和探索在保证质量的前提下降低镀液浓度，即减少主盐的加入的措施。

另外，值得注意的是镀液中使用的各种类型的添加剂、络合剂和表面活性剂等，品种繁多，而且越来越复杂，其可能带来的危害不可忽视，也需要降低含量，并加强管理。

4.5 优化工艺

根据电镀生产的实际情况设计工艺流程，使工艺生产的各环节紧密合理。例如，如何确定镀件在镀槽上的停留时间，根据试验和经验，镀件提出液面的时间在 15 s 以内，镀液滴流的效率最高，约流掉 50%以上；镀件在镀槽上方停留 10 s 左右，可使镀液流掉 40%左右。因此，镀件在镀槽上方停留的时间以 15～20 s 为宜。又如，在生产线的镀槽之间可增加斜向挡液板，使镀件带出的液滴流回原工作槽。另外，为了减少有害气体的逸出，可在镀铬、酸、碱槽中加入气雾抑制剂。

还有，镀件出槽速度的快慢，会影响带出液的多少。镀件出槽越快，使带出液增加。手工操作和在自动线上镀件出槽速度和停留时间也是不同的，应根据实际情况设置合适的出槽速度和停留时间等等。

4.6 加强管理

为了安全生产和降低有害物的污染，加强生产过程中的环境管理，从源头上减轻或消除污染，在管生产的同时也必须管安全。建立安全责任制，做到安全生产人人重视，个个自觉，互相监督，发现隐患，及时消除。要真正从思想上认识到“生产必须安全，安全促进生产”的正确方针。

5 电镀工作人员操作注意事项

1) 工作场地应具有良好的通风和充足的水源供应。



2）工作人员操作时应带橡胶手套，穿好工作服。

3）剧毒药品如氰化物和砷化物等必须制定保管、使用制度，并严格遵守。

4）对于有毒气体如氯、汞、氯氰酸等使用时要带好防毒面具。

5）对于腐蚀类刺激性药品如强酸、强碱、浓氨水、氢氟酸、浓过氧化氢、冰醋酸等，对人的皮肤和眼睛有危害，取用时尽可能带上橡胶手套和防护眼镜等防护用具。

6）稀释硫酸和强碱时，注意向水中缓慢稀释，并要进行搅拌。

7）若有中毒者，要及时抢救。如果是吸入了有毒气体，应立即将中毒者移至新鲜空气中；若是由口入毒者，首先借呕吐以排出胃中毒物，然后送医院救治。

8）工作过程中，禁止用沾有镀液特别是含有毒镀液的手揉擦眼睛和面部。若有镀液溅入，应立即用水冲洗。

9）工作完毕，应仔细洗手，更换衣服。工作服不允许穿到其他场合，特别是进餐场所。

10）电镀废水应注意回收和妥善存放，以便集中处理，达到排放标准后才能排放。

编写：屠振密（哈尔滨工业大学）

参考文献

1 屠振密．防护装饰性镀层．北京：化学工业出版社，2004

2 沈品华，屠振密．电镀锌及锌合金．北京：机械工业出版社，2002

3 屠振密等．电镀合金原理与工艺．北京：国防工业出版社，1993

4 覃奇贤，郭鹤桐，刘淑兰等．电镀原理与工艺．天津：天津科学技术出版社，1993

5 张允诚，胡如南，向荣．电镀手册（上册）：第二版．北京：国防工业出版社，1997

6 表面处理工艺手册编审委员会．表面处理工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1991

7 徐滨士，刘世参等．表面工程．北京：机械工业出版社，2000

8 W.Papertsch.Corrosion behavior and mechanical properties of plated Z-alloys.Trans.I M F.1997，75（6）：31～34

9 Brad Gruss.et al.Metal Finishing with "Guidebook" .2001，99（6A）：43～126

10 M.E.Roper，J.O.Grady.Zinc alloy coating-A European perspective.Trans.I M F.1996，74（4）：3～6

11 David Crotty.Zinc alloy plating for the automotive industry. Metal Finishing，1996（9）：54

12 安茂忠，杨哲龙，屠振密．电镀锌基合金防护性镀层钝化膜的耐蚀性．中国腐蚀与防护学报，1998，18（1）：41～45

13 屠振密．电镀锌与锌和金的特性应用及发展．材料保护，2000，33（1）：37～41

14 L.Roman，Mblidariu，C.Cristescu.Study of conversion coatings on zinc deposition obtained from low pollution solutions.Trans.I M F.1996，74（5）：171～174

15 N.V.Mandich.Troubleshooting decorative electroplating installations.Part 1～Part 5.Plating and Surface Finishing，2000，Jan/75；Jun/121；Jul/63；Dec/74；2001，Oct/52.

16 J.P.Branclaroll，J.H.Lindsay.Improving performance of decorative chromium plating bats.Plating and Surface Finishing，2001，88（10）：12～14

17 H.James.Decorative and hard chromium plating.Plating and Surface Finishing，2001，88（8）：32～34

18 Alan Blair.Gold plating.Plating and Surface Finishing，2001，88（8）：36～38

19 S.E.Hadian，D.R.Gabe.Developments in platinum electroplating.Plating and Surface Finishing，2001，88（1）：93～98

20 王大伦．实用电镀学．台北：徐氏基金会出版，1998

21 沈亚光．铝轮毂电镀．电镀与环保，2003，23（1）：12～15

22 J.H.Lindsay.Printed circuit board plating technology up date.Plating and Surface Finishing，2002，89（6）：18～19

23 曾华梁，吴仲达，陈钧武等．电镀工艺手册．北京：机械工业出版社，1999

24 李金桂主编．现代表面工程设计手册．北京：国防工业出版社，2000

25 李国英主编．表面工程手册．北京：机械工业出版社，2001

26 Gordon M Allison.Mechanical Plating.Metal Finishing.1998，96（1A）：400～409

27 Milton Weiner.Mechanical Galvanizers.Metal Finishing，1993，9（5）：13～14

28 Paul Cwynn.Mechanical plating.Products Finishing，2001，65（10）：74～79

29 徐滨士．纳米表面工程．北京：化学工业出版社，2004

30 装甲兵工程学院编．徐滨士院士科研文选．北京：机械工业出版社，2001

31 徐滨士，朱绍华，刘世参，马世宁．表面工程的理论与技术．国防工业出版社，1999

32 Binshi Xu，Shiyun Dong，Shining Ma，et al.，Microstructureand wear characteristics of brush plated n-Al_2O_3/Ni composite coating，Proceeding of the 3th International Conference on Surface Engineering，Chengdu，Oct，2002，10～13：273～275

33 T.Bell，K.Mao and Y.Sun，Surface engineering design：modelling surface engineering systems for improved tribological performance，Surface and Coatings Technology，1998，108～109，（10）：360～368

34 Derek Vanek，An update on brush plating，Metal Finishing，2002，100，（7）：18～20

35 R.D.Clarke，DALIC selective brush plating and anodizing，International Journal of Adhesion and Adhesives，1999，19，（4）：205～207

36 Jack W.Dini，Brush Plating：Recent Property Data，Metal Finishing，1997，6：88～93

37 P.K.Kerampran，Brush Plating Apparatus，Metal Finishing，1997，95，（7）：70

38 J.C.Norris，Brush plating，Metal Finishing，1995，93，S（1）：349～361

39 马亚军，张朱校．电刷镀技术研究的最新进展．表面技术，2001，30（6）：5～7

40 梁志杰，谢凤宽．电刷镀技术的应用与发展．工程机械与维修，2000，11：73～74

41 吕钊钦，聂成芳，王乃钊，李光提．电刷镀新技术研究与应用．机械工程材料，1999，23（3）：22～25

42 徐江，揭晓华，董世节，沈际春．电刷镀技术的研究进展．湖北汽车工业学院学报，1998，12（3）：78～83

43 马世宁．电刷镀技术的新进展．表面工程，1997，34（1）：1～3

44 梁志杰．现代表面镀覆技术问答．北京：化学工业出版社，2004

45 查全性等著．电极过程动力学导论：第三版．北京：科学出版社，2003

46 Wenhua Hui et al.，A study of the corrosion resistance of brush-plated Ni-Fe-W-P films，Surface and Coatings Technology，1994，68/69：546～551

47 张天顺等．低磷合金电刷镀．表面技术，1995，4:33～37

48 杨防祖．姚士冰，周绍民．电化学沉积研究．厦门大学学报（自然科学版），2001，40（2）：418～426

49 彭群家，马莒生．复合电沉积的研究进展．电镀与环保，1998，18（6）

50 解培民，吴以波．复合电刷镀镀层耐磨性研究．专用汽

车，1994，2：35～36

51 于金库，赵玉成，高聿为，冯浩，王明智，王艳辉，复合电刷镀 Ni-金刚石的工艺研究，金刚石与磨料磨具工程，2001，2：7～9

52 郭会清，顾行方．刷镀 Ni-SiC-WC-MoS_2 复合镀层钢领的纺纱性能．西北纺织工学院学报，1996，10（3）：233～237

53 史亦农，杨晶．电刷镀 Ni-P-SiC 复合镀层腐蚀磨损行为的研究．沈阳工业学院学报，1997，16（2）：25～30

54 Zhang Xian-Hua et al., The tribological performance of Ni/MoS_2 composite brush plating layer in vacuum, Wear, 1992（157）: 381～387

55 张玉峰．Ni-W-P/PTFE 电刷镀多元复合材料工艺及性能研究．机械工程材料，2001，26（5）：15～17

56 匡建新，汪新衡．Ni-P-B_4C 复合电刷镀工艺研究．常德师范学院学报，2001，13（2）：58～61

57 张玉峰，谭美元，李敏锐．铝镁合金材料磨损后刷镀 Ni-P 合金工艺．电镀与精饰，2001，25（6）：5～7

58 Yansheng Ma et al., The wear resistance of an Ni-Cu-P brush plating layer on different substrates, Wear, 1993, 165: 63～68

59 黄锦滨，李学敏，丁连珍，朱宝亮，刘家浚．电刷镀 Ni-P（Ce）及 Ni-Cu-P（Ce）镀层的冲击磨损行为．清华大学学报，1998，38（2）：25～27

60 马宗耀，费敬银，谢立英，谢志权．无氰电刷镀银的研究与应用．电镀与精饰，1998，9：30～32

61 吕钊钦，聂成芳，王乃钊，李光提．电刷镀新技术研究与应用．机械工程材料，1999，23（3）：22～25

62 李云东，江辉，李根生等．稀土添加剂对快速镍刷镀层的影响．中国表面工程，2002，15（2）：24～26

63 Huang Jinbin et al., Effect of Rare Earth Elements on Depositing Rate of Nickel Alloy Brush Plating Coatings, Journal of Rare Earths, 2000, 18（3）: 215～218

64 郭忠诚，朱晓云，翟大成，杨显万．电沉积 RE-Ni-W-P-SiC 复合材料镀层的阴极过程．材料保护，2001，34（7）：4～5

65 Huang Jinbin, Zhu Baoliang, Liu Jiajun, Sun Dongbai, Yu Hongying, Yang De-jun. Effect of Rare Earth Elements on Depositing Rate of Ni Alloy Brush Plating Layers. Journal of Rare Earths, 2000, 18（1）: 59～62

66 张立斌，姚玉环，江焕君．低频脉冲刷镀工艺研究．佳木斯大学学报，2000，18（4）：343～345

67 姚思童，孙雅茹，徐炳辉，李灿权．电刷镀与化学镀技术相结合在表面强化领域的应用．沈阳工业大学学报，2002，24（1）88～89

68 Xianjun Liu, Binshi Xu, Shining Ma, Zigang Chen. Study of the tribological behavior of an Ni electric brush plating layer on a base of an Arc sprayed coating. Wear, 1997, 211: 151～155

69 李强．粘涂-电刷镀复合工艺的应用．煤矿机械，2002，1：52～54

70 蒋利民，李建宇，罗剑．微槽电刷镀．材料保护，1996，29（3）：18～20

71 郭鹤桐，张三元．复合镀层：复合镀层强化机理．天津：天津大学出版社，1991

72 张远明，惠文华，刘家浚，朱宝亮．新型合金代铬刷镀层组织及强化机理的研究．材料科学与工艺，1994，2（4）：43～48

73 徐江，揭晓华，段桂生．Ni-W（D）刷镀层再强化机理的研究．电镀与精饰，1999，21（3）：30～32

74 Yansheng Ma, Zhengqiu Gu, Yinshun Wu, Jiajun Liu, Linqing Zheng. Lubricating mechanism of sulfurized olefin on Ni-P brush plating layer. wear, 1995, 181～183: 413～416



第 8 篇

化学镀与转化膜技术

主 编 姜晓霞 董首山

编 写 姜晓霞 董首山 孙文涛

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章　概　　述

1　化学镀的特点

电镀是利用外电流将电镀液中的金属离子在阴极上还原成金属的过程。而化学镀是不外加电流，在金属表面的催化作用下经控制化学还原法进行的金属沉积过程。因不用外电源，直译为无电镀或不通电镀（electroless plating、non electrolytic）。由于反应必须在具有自催化性的材料表面进行，美国材料试验协会（ASTMB—347）推荐用自催化镀一词（autocatalytic plating)。对化学镀镍而言，我国1992年颁布的国家标准（GB/T13913—1992）则称为自催化镍－磷镀层（autocatalytic nickel Phosphorus coating)，其意义与美国材料试验协会的名称相同。由于金属的沉积过程是纯化学反应（催化作用当然是重要的），所以将这种金属沉积工艺称为“化学镀”最为恰当，这样它才能充分反映该工艺过程的本质。

众所周知，从金属盐的溶液中沉积出金属是得到电子的还原过程，反之，金属在溶液中转变为金属离子是失去电子的氧化过程。它们是一对共轭反应，可表示为

$$Me^{Z+} + Ze \underset{氧化}{\overset{还原}{\rightleftharpoons}} Me$$

Z 是原子价数。金属的沉积过程是还原反应，它可以从不同途径得到电子，由此产生了各种不同的金属沉积工艺。

化学镀工艺无外电源提供金属离子还原所需要的电子，而是靠溶液中的化学反应来提供，确切地讲是靠化学反应物之一——还原剂来提供。所以，将electroless直译为无电镀实在不确切，因为这种过程的实质是氧化还原反应，仍有电子转移，只不过是无外电源的化学沉积过程。这类湿法沉积过程又可分为三类。

1）置换法　将还原性较强的金属（基材、待镀的工件）放入另一种氧化性较强的金属盐溶液中，还原性强的金属是还原剂，它给出的电子被溶液中金属离子接收后，在基体金属表面沉积出溶液中所含的那种金属离子的金属涂层。最常见的例子是铁件放在硫酸铜溶液中沉积出一层薄薄的铜。这种工艺又称为浸镀（immersion plating），应用不多。

2）接触镀（contact process）　将待镀的金属工件与另一种辅助金属接触后浸入沉积金属盐的溶液中，辅助金属的电位应低于沉积出的金属。金属工件与辅助金属浸入溶液后构成原电池，后者活性强是阳极，被溶解放出电子，阴极（工件）上就会沉积出溶液中金属离子还原出的金属层。接触镀与电镀相似，只不过前者的电流是靠化学反应供给，而后者是靠外电源。本法虽然缺乏实际应用意义，但想在非催化活性基材上引发化学镀过程时是可以应用的。

3）还原法　在溶液中添加还原剂，由它被氧化后提供的电子还原沉积出金属镀层。这种化学反应如不加以控制，在整个溶液中进行沉积是没有实用价值的。目前讨论的还原法是专指在具有催化能力的活性表面上沉积出金属涂层，由于施镀过程中沉积层仍具有自催化能力，使该工艺可以连续不断地沉积形成一定厚度且有实用价值的金属涂层。本法就是我们所指的“化学镀”工艺，前面讨论的两种方法只不过在原理上同属于化学反应范畴，不用外电源而已。用还原剂在自催化活性表面实现金属沉积的方法是惟一能用来代替电镀法的湿法沉积过程。

化学镀过程中还原金属离子所需的电子由还原剂 R^{n+} 供给，镀液中的金属离子吸收电子后在工件表面沉积，反应式如下：

$$R^{n+} \longrightarrow R^{(n+Z)} + Ze$$

$$Me^{Z+} + Ze \longrightarrow Me$$

化学镀与电镀工艺相比具有以下特点。

1）镀层厚度非常均匀，化学镀液的分散力接近100%，无明显的边缘效应，几乎是基材（工件）形状的复制，因此特别适合形状复杂工件、腔体件、深孔件、不通孔件、管件内壁等表面施镀。电镀法因受电力线分布不均匀的限制是很难做到的。由于化学镀层厚度均匀、又易于控制，表面光洁平整，一般均不需要镀后加工，适宜做加工件超差的修复及选择性施镀。

2）通过敏化、活化等前处理，化学镀可以在非金属（非导体）如塑料、玻璃、陶瓷及半导体材料表面上进行，而电镀法只能在导体表面上施镀，所以化学镀工艺是非金属表面金属化的常用方法，也是非导体材料电镀前做导电底层的方法。

3）工艺设备简单，不需要电源、输电系统及辅助电极，操作时只需把工件正确悬挂在镀液中即可。

4）化学镀是靠基材的自催化活性才能起镀，其结合力一般均优于电镀。镀层有光亮或半光亮的外观、晶粒细、致密、孔隙率低，某些化学镀层还具有特殊的物理化学性能。

不过，电镀工艺也有其不能为化学镀所代替的优点，首先是可以沉积的金属及合金品种远多于化学镀，其次是价格比化学镀低得多，工艺成熟，镀液简单易于控制。

由于电镀方法做不到的事情化学镀工艺可以完成，正因为化学镀方法具有这些明显的优越性而使其用途日益广泛，目前在工业上已经成熟而普遍应用的化学镀种主要是镍和铜，尤其是前者。电镀镍与化学镀镍相比后者具有以下特点。

1）用次磷酸盐或硼化物做还原剂的镀浴得到的镀层是Ni-P或Ni-B合金，控制磷量得到的Ni-P非晶态结构镀层致密、无孔，耐蚀性远优于电镀镍，在某些情况下甚至可以代替不锈钢使用。

2）化学镀镍层不仅硬度高，还可以通过热处理调整再行提高，故耐磨性良好。所以，在某些工况下甚至可以代替硬铬使用，更难得的是化学镀镍层兼备了良好的耐蚀与耐磨性能。

3）根据镀层中磷含量，可控制为磁性或非磁性。

4）钎焊性能好。

5）具有某些特殊的物理化学性能。

2　化学镀镍机理

2.1　化学镀镍的热力学

化学镀镍是用还原剂把溶液中的镍离子还原沉积在具有催化活性的表面上。其反应式为

$$NiC_m^{2+} + R \longrightarrow Ni + mC + O$$

式中，C为络合剂；m 为络合剂配位体数目；R、O分别为还原剂的还原态和氧化态。上式分解为

阴极反应　　$NiC_m^{2+} + 2e \longrightarrow Ni + mC$

阳极反应　　$R \longrightarrow O + 2e$

该氧化还原反应能否自发进行的热力学判据是反应自由能的变化 ΔF_{298}。今以次磷酸盐还原剂作例子来计算化学镀镍自由能的变化。

还原剂的反应　$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow HPO_3^{2-} + 3H^+ + 2e$

$\Delta F_{298} = -96\ 590$ J/mol

氧化剂的反应　$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$

$\Delta F_{298} = 44\ 430$ J/mol

总反应　$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow HPO_3^{2-} + Ni + 3H^+$

该反应自由能的变化 ΔF_{298} = ［10 612 +（- 23 070）］= - 12 458 卡/克分子。反应自由能变化 ΔF 为负值、且比零小得多，所以从热力学判据得出结论表明用次磷酸盐做还原剂还原 Ni^{2+} 是完全可行的。体系的反应自由能变化 ΔF 是状态函数，凡是影响体系状态的各个因素都会影响反应过程的 ΔF 值。以上计算虽然是从标准状态下得到的，状态变化也会变化，但仍不失其为判断反应能否进行的指导意义。

众所周知，对于电化学反应 $\Delta F = -nFE$，n 是反应中电子转移数目，F 是法拉第常数，E 是电池电势。因此，可逆电池电势 E 也可以直接用来做该电化学反应能否自发进行的判据。例如：

阳极反应　$H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e$

$E°_a = -0.504$ V

阴极反应　$Ni(H_2O)_6^{2+} + 2e \longrightarrow Ni + 6H_2O$

$E°_c = -0.25$ V

总反应为

$$Ni(H_2O)_6^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow Ni + H_2PO_3^- + 2H^+ + 6H_2O$$

该电池反应电势 $\Delta E° = -0.25 - (-0.50) = +0.25$ V（SHE）。

$\Delta E°$为正值，表示自由能变化 ΔF 是负值，即反应能自发进行。从标准电极电位 $E°$值即可看出：只要还原剂的电位比 Ni^{2+} 还原的电位负，该反应即可自发进行。直接用电池电势 ΔE 做反应能否自发进行的判据更简单。还原剂氧化的电位与 Ni^{2+} 还原电位的差值愈大，镍沉积的可能性愈大，且沉积速度也越快。在镀液中加入络合剂以后，Ni^{2+} 的还原电位均会不同程度的负移，例如：

$$E°_{Ni_3(C_6H_5O_7)_3^{3+}/Ni} = -0.37\ V、E°_{Ni(NH_3)_6^{2+}/Ni} = -0.49\ V$$

$$E°_{Ni(gly)_2^{2+}/Ni} = -0.58\ V、E°_{Ni(CN)_4^{2-}/Ni} = -0.90\ V$$

（gly—氨基乙酸）。显然，在酸性介质中用次磷酸盐做还原剂只能还原出以柠檬酸做络合剂的 Ni^{2+}，用 NH_3 做络合剂的体系反应就很困难，而用甘氨酸和 CN^- 做络合剂的体系该还原反应就不可能发生，因它们的还原电位比 $E°_{H_2PO_3^-/H_2PO_2^-}$ 更负。但在氨、碱性溶液中反应是可以进行的，因为在碱性介质中 $H_2PO_2^-$ 氧化的电位变得更负。

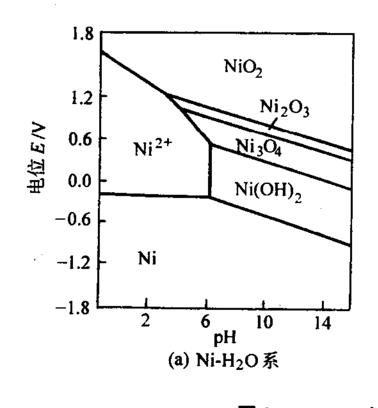
$$H_2PO_2^- + 3OH^- \longrightarrow HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e\quad E° = -1.57\ V$$

这时在用 CN^- 做络合剂条件下，$\Delta E° = -0.90 - (-1.57) = 0.67$ V。由电池电势 $\Delta E°$为正值确认该反应可以自发进行。

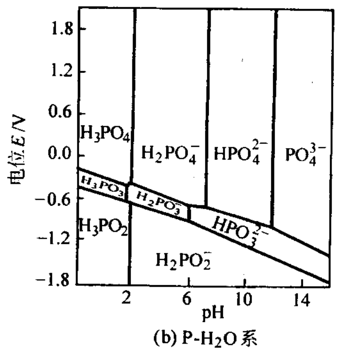
由此可见，化学镀镍反应能否自发进行与溶液的 pH 值密切相关，所以也可以用 pH-电位图来做判据。图 8.1-1 是 Ni-H_2O 系和 P-H_2O 系的 pH-电位图，用它做例子来说明化学镀 Ni 的可能性问题。

从 Ni-H_2O 系 pH-E 图可看出 Ni、Ni^{2+} 和 NiO（氧化物或氢氧化物）三个稳定区的条件：电位低、在整个 pH 范围内 Ni 都是稳定的，当电位升高（高于 - 0.25 V），Ni 被氧化、在酸性介质（pH < 6）以 Ni^{2+} 形式存在，pH 值增加，在高电位区则以 Ni 的氢氧化物或氧化物存在。从 P-H_2O 系的 pH-E 图可看出酸、碱两个稳定区：即 pH < 6 的 $H_2PO_2^-$ ~ $H_2PO_3^-$ 的酸稳定区与 pH > 6 的 $H_2PO_2^-$ ~ HPO_3^{2-} 的碱稳定区。可见在酸、碱介质中用次磷酸盐均可沉积出镍，在碱性介质中次磷酸盐氧化的电位更负，其还原能力远比在酸性介质中强。要想在碱性介质中化学镀镍，为了保证镀液稳定不析出沉淀，只能用螯合能力强的络合剂，如果不是次磷酸盐具有更强的还原能力，碱性介质化学镀 Ni-P 合金将不可能了。

温度变化，pH-电位图也相应有所变化，但总趋势是不会变的。



(a) Ni-H_2O 系



(b) P-H_2O 系

图 8.1-1　pH-电位图（25℃）

2.2　化学镀镍的动力学

在获得热力学判据证明化学镀镍可行的基础上，几十年来人们不断探索化学镀镍的动力学过程，提出各种沉积机理、假说，以期解释化学镀镍过程中出现的许多现象，希望推动化学镀镍技术的发展和应用。虽然化学镀镍的配方、工艺千差万别，但它们都具备以下几个共同点。

1）沉积 Ni 的同时伴随着 H_2 析出。

2）镀层中除 Ni 外，还含有与还原剂有关的 P、B 或 N 等元素。

3）还原反应只发生在某些具有催化活性的金属表面上，但一定会在已经沉积的镍层上继续沉积。

4）产生的副产物 H^+ 促使槽液 pH 值降低。

5）还原剂的利用率小于 100%。

无论什么反应机理都必须对上面的现象作出合理的解释，尤其是化学镀镍一定在具有自催化的特定表面上进行，机理研究应该为化学镀提供这样一种催化表面。

元素周期表中第Ⅷ族元素表面几乎都具有催化活性，如 Ni、Co、Fe、Pd、Rh 等金属的催化活性表现为是脱氢和氢化作用的催化剂。在这些金属表面上可以直接化学镀镍。有些金属本身虽不具备催化活性，但由于它的电位比镍负，在含 Ni^{2+} 的溶液中可以发生置换反应构成具有催化作用的 Ni 表面，使沉积反应能够继续下去，如 Zn、Al。对于电位比镍正又不具备催化活性的金属表面，如 Cu、Ag、Au、铜合金、不锈钢等，除了可以用先闪镀一层薄薄的镍层的方法外，还可以用“诱发”反应的方法活化，即在镀液中用一活化的铁或镍片接触已清洁活化过的工件表面，瞬间就在工件表面上



沉积出Ni层，取出Ni或Fe片后，镍的沉积反应会仍然继续下去。

化学镀的催化作用属于多相催化，反应是在固相催化剂表面上进行。不同材质表面的催化能力不同，因为它们存在的催化活性中心数量不同，而催化作用正是靠这些活性中心吸附反应物分子增加反应激活能而加速反应进行的。在实际化学镀中工件的催化活性大小与工艺密切相关。人们也不难发现一些并不具备催化活性的表面，如不锈钢、搪瓷、清漆、塑料、玻璃钢等在长期施镀、机械摩擦、局部温度或pH值过高，或还原剂浓度过高等条件下，由它们制成的容器壁、挂钩上也会显示出催化活性而沉积上镍，温度高的地区尤甚。这是化学镀镍过程中要不断用浓硝酸处理容器、挂钩、过滤泵等的原因，增加了无限的麻烦和成本。为了避免在容器底部或壁上沉积Ni，除了在配方上下功夫外，经常调换镀槽进行清洗是必要的。由此可见，化学镀中表现的所谓催化活性也是有条件的，并无绝对意义，也就是说催化剂对反应条件有严格的选择性，要某材质表现出良好的催化活性也要有相应的环境才行。对化学镀镍来说不可能改变镀液组成及施镀条件以满足各种材质表面所需要的催化条件，否则镀液会严重的自分解。材质不同，表面的催化活性也不同，在同一条件下施镀其最初的沉积速度也不同，但在覆盖上镍层后靠它的催化活性表面进行反应，沉积速度就会趋于一致。

(1) 化学镀Ni-P合金机理

在工件表面化学镀镍，以$H_2PO_2^-$作还原剂在酸性介质中反应式为

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + Ni + 2H^+$$

它必然有几个基本步骤：

1) 反应物（Ni^{2+}、$H_2PO_2^-$等）向表面扩散。

2) 反应物在催化表面上吸附。

3) 在催化表面上发生化学反应。

4) 产物（H^+、H_2、$H_2PO_3^-$等）从表面层脱附。

5) 产物扩散离开表面。

这些步骤中按化学动力学基本原理，最慢的步骤是整个沉积反应的控制步骤。

目前，化学镀Ni-P合金有四种沉积机理，即原子氢理论、氢化物传输理论、电化学理论及羟基-镍离子配位理论。现简单介绍原子氢理论如下：

由G.Gutzeit在前人工作的基础上提出。鉴于Ni的沉积只能在催化活性表面上实现，所以还原剂$H_2PO_2^-$必须在催化及加热条件下水解放出原子H，或由$H_2PO_2^-$催化脱氢产生原子H，即

$$H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化}} HPO_3^{2-} + 2H_{ad} + H^+ \qquad (8.1\text{-}1)$$

$$H_2PO_2^- \xrightarrow{\text{催化}} PO_2^- + 2H_{ad} \qquad (8.1\text{-}2)$$

Ni^{2+}的还原就是由活性金属表面上吸附的H原子（活泼的初生态原子H）交出电子实现的，Ni^{2+}吸收电子后立即还原成金属Ni沉积在工件表面。

$$Ni^{2+} + 2H_{ad} \longrightarrow Ni + 2H^+ \qquad (8.1\text{-}3)$$

原子H理论又进一步对P的沉积和H_2的析出做出解释，次磷酸根被原子H还原出P，即

$$H_2PO_2^- + H \longrightarrow H_2O + OH^- + P \qquad (8.1\text{-}4)$$

或发生自身氧化还原反应沉积出P，即

$$3H_2PO_2^- \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化}} H_2PO_3^- + H_2O + 2OH^- + 2P \qquad (8.1\text{-}5)$$

H_2的析出既可以是$H_2PO_2^-$水解产生，也可以由初生态氢原子合成：

$$H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化}} H_2PO_3^- + H_2\uparrow \qquad (8.1\text{-}6)$$

$$2H_{ad} \longrightarrow H_2 \qquad (8.1\text{-}7)$$

上述所有的化学反应在Ni沉积的过程中均同时发生，单个反应速度则决定于槽液组成、使用周期、温度及pH值等条件。式（8.1-4）和式（8.1-5）解释了化学镀镍得到的是Ni-P合金，由于式（8.1-4）、式（8.1-5）的反应速度远低于式（8.1-3），故合金层中磷量在1%～15%（质量）范围内变动，而且伴随大量的H_2气析出。pH值低、酸度大，式（8.1-4）、式（8.1-5）反应速度增加、式（8.1-3）反应速度降低，镀层中磷量上升。

原子氢理论认为真正的还原物质是被吸附的原子态活性氢，并不是$H_2PO_2^-$与Ni^{2+}直接作用，还原剂$H_2PO_2^-$是活性氢的来源。$H_2PO_2^-$不止放出活性氢原子，它还分解形成$H_2PO_3^-$、H_2、析出P［见式（8.1-4）～式（8.1-7）］，所以还原剂$NaH_2PO_2\cdot H_2O$的利用率一般只有30%～40%，不可能100%。原子H理论普遍为人接受，它较好地解释了Ni-P的沉积过程，还不排斥反应过程的氧化还原特征。

用以上反应式也可以对Ni-P合金镀层的层状组织作一初步解释：反应式（8.1-4）、式（8.1-5）产生的OH^-将使镀层/溶液界面上pH值增加，pH值上升有利于提高式（8.1-1）和式（8.1-3）的反应速度，产生的H^+又使pH值下降，式（8.1-4）、式（8.1-5）的反应速度又会上升。pH值如此循环波动导致镀层中磷量发生周期性变化，以至出现P量不同的Ni-P镀层中的层状结构。换句话说，这种层状组织是pH值周期性波动造成的。

(2) 化学镀Ni-B合金机理

用硼氢化钠$NaBH_4$做还原剂

$$2Ni^{2+} + 4H_2O + 2BH_4^- \longrightarrow 2Ni + B + B(OH)_4^- + 3H^+ + 9/2H_2$$

施镀过程中镀液pH值降低源于BH_4^-的水解

$$BH_4^- + 4H_2O \longrightarrow B(OH)_4^- + 4H + 4H^+ + 4e$$
$$\longrightarrow B(OH)_4^- + 4H_2$$

Ni^{2+}与BH_4^-消耗的摩尔比为1:1，与事实相符。如用胺基硼烷做还原剂，以二甲基胺硼烷（DMAB）［$(CH_3)_2$-$NHBH_3$］为例，其反应式为

$$3Ni^{2+} + (CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O \longrightarrow$$
$$3Ni + (CH_3)_2NH_2^+ + H_3BO_3 + 5H^+$$

或 $$2(CH_3)_2NHBH_3 + 4Ni^{2+} + 3H_2O$$
$$\longrightarrow Ni_2B + 2Ni + 2(CH_3)_2NH_2^+ + H_3BO_3 + 6H^+ + 1H_2/2$$

除上述有效反应外，DMAB也发生水解反应

酸性 $$(CH_3)_2NHBH_3 + 3H_2O + H^+ \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2NH_2^+ + H_3BO_3 + 3H_2$$

碱性 $$(CH_3)_2NHBH_3 + OH^- \xrightarrow{H_2O}$$
$$(CH_3)_2NH + BO_2^- + 3H_2$$

胺基硼烷还原Ni^{2+}的机理尚未被实验完全证实。显然，还原剂在金属催化表面上的吸附、分子中N→B键断裂的前提是不容忽视的。如把B的还原、胺基硼烷水解合并则得下式

$$3Ni^{2+} + 3(CH_3)_2NHBH_3 + 6H_2O$$
$$\longrightarrow 3Ni + B + 3(CH_3)_2NH_2^+ + 2B(OH)_3 + 9/2H_2 + 3H^+$$

3 化学成膜处理分类

“转化膜”这一术语是指由金属的外层原子和选配的介质的阴离子反应而在金属表面上产生的不溶性化合物覆盖层，这是一种化学成膜处理法，通常把这种经过化学处理而生成的覆盖膜，称之为转化膜或化学转化膜。用下式来表示转化膜的形成过程：

$$mM + nA^{Z-} \longrightarrow M_mA_n + nZ_e$$



式中，M为与介质反应的金属；A^{Z-}为介质中价态为Z的阴离子。

一般化学成膜处理法，就是使某种金属与某种特定的腐蚀液相接触，在一定的条件下，两者间发生化学反应或电化学反应，在金属表面上形成一层附着力良好的难溶的腐蚀生成物膜层。

但是，转化膜的形成过程，实际上比上述方程更复杂，因为总是或多或少伴有错综复杂的化学、电化学、物理化学过程，这些过程或同时发生或依次发生，所以得到的膜总不是典型的转化膜。

通常采用这种方法进行处理的有磷酸盐法、铬酸盐法、草酸盐法以及化学氧化法等。

目前，国内外有关金属化学处理技术发展非常迅速，每年发表的有关专利文献达百篇以上，有关专著也陆续出版。

常见的分类方法有：按转化膜分类，按用途分类和按施工方法分类。

3.1 按转化膜分类

1）成膜型　该种类型是化学处理液与底材金属之间虽然也发生了某种程度的溶解现象，但是，主要还是依靠化学处理液本身含有的生成转化膜层所必需的重金属离子的成膜作用。

2）非成膜型　该种类型是在处理液中不含有重金属离子，而是由于金属本身溶解的重金属离子与阴离子反应生成转化膜。

上述两类转化膜的处理剂，如表8.1-1所示。

表8.1-1　形成转化膜的处理剂类型

种类	处理液	膜组成	实例
成膜型处理剂	含重金属盐	重金属盐	磷酸锌等
非成膜型处理剂	不含重金属盐	底材金属盐	铬酸盐等

3.2 按金属种类分类

1）钢铁用转化膜
2）锌材用转化膜
3）铝材用转化膜
4）不锈钢材用转化膜
5）其他金属用的化学转化膜

3.3 按用途分类

1）涂装底材用化学转化膜
2）塑性加工用的化学转化膜
3）防锈用化学转化膜
4）耐磨损用化学转化膜
5）绝缘用化学转化膜
6）其他方面用的化学转化膜

3.4 按施工方法分类

1）浸渍法　最常用的施工方法之一，其工艺过程一般可分为下列几步。
① 预处理（脱脂处理）。
② 表面清洗（去锈处理）。
③ 化学成膜处理。
④ 后处理。
⑤ 干燥处理。
2）喷淋法
3）刷涂法
4）辊涂法
5）其他处理法　这是几种新发展起来的方法，应用尚不普遍，如蒸汽喷枪法、三氯乙烯综合处理法（T、F、S法）、喷射法以及单室法等。

4 化学转化膜的防护性能

化学转化膜作为金属制件的防护层，其防护性能主要是依靠降低金属本身的化学活性，以提高它在环境介质中的热力学稳定性。除此之外，也依靠表面上的转化产物对环境介质的隔离作用。例如铬酸盐膜是最普遍地能够在多种金属上形成的化学转化膜。这种转化膜即使是厚度极小的也能较大地提高金属的耐蚀性。因而可以认为耐蚀性的提高，主要是表面化学活性降低（钝性）所引起的效果。又如较厚的磷酸盐层（15～20 μm）其结晶膜层的防护性能主要是钝化和物理覆盖所起的联合效果。

化学转化膜防护性能，主要取决于下列诸方面的因素：
1）受转化金属的本性。
2）膜的类型、组成和结构。
3）膜的性能（同基底金属的结合强度，孔隙率等）。
4）周围环境条件。

应当指出，化学转化膜的防护性能与其他防护层（如金属涂层、镀层等）相比，其防护性能不十分显著，因此不足以使金属得到有效的防护。因而，金属在进行化学转化处理之后，通常需要进行进一步处理，以达到较理想的防护性能。

5 化学转化膜的应用范围

化学转化膜广泛应用于机械、仪器仪表、电子工业、兵器工业、汽车船舶以及飞机制造等工业部门和日用工业品的生产上，作为防腐蚀和其他功能性的表面处理手段。

当化学转化膜用在金属制品的防护上时，需要同其他防护层（例如涂料涂层和塑料喷涂层）联合组成防护层。此时，化学转化膜常作为底层，因为这层化学转化膜与金属底层有良好的结合力，同时一旦表面防护层破损时或被腐蚀介质穿透时，可以防止金属底层腐蚀的扩展。

化学转化膜在某种情况下可以用作金属镀层的底层。例如钛和铝及其合金在电镀时，镀层与基材之间结合力不良。这时，适当地选用化学转化膜来作底层，可使镀层与基材牢固结合，这是有效的方法之一。

在工程和机械设计结构中，必须考虑不同金属零部件在装配和使用条件下产生电偶的腐蚀问题，采用化学转化膜的零部件是避免产生电偶腐蚀的有效方法之一。例如镁合金上的铬酸盐膜和铝合金上的阳极氧化膜，它们的主要作用是增加两金属表面间的接触电阻和使较活泼金属在环境介质中的电位变正，因而降低配偶金属之间的电位差。

在金属冷作加工中，化学转化膜（特别是磷酸盐膜）有着十分广泛的应用，因为它能起到润滑和减摩作用，从而允许制件在较高负荷下进行加工。

由于化学转化膜有的自身具有美观的装饰性，有的靠它的多孔性可以进行吸附染色，因此被广泛地应用于日用制品的装饰上。

一些具有特殊物理性质和力学性能的化学转化膜，常可达到某种特殊的应用目的，例如提高表面的耐磨性、电绝缘性和对光的吸收或反射性能等。

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）

第2章 化学镀镍

1 化学镀镍溶液的组成及其影响

化学镀镍溶液的分类方法很多。按 pH 值分有酸浴和碱浴两类，酸浴 pH 值一般在 4～6、碱浴 pH 值一般大于 8。除次磷酸盐做还原剂外，还有硼氢化物及硼烷衍生物，前者得到 Ni-P 合金、后者得到 Ni-B 合金镀层。如按温度分类则有高温浴（85～92℃）、低温浴（60～70℃），还有室温镀浴的报导。低温镀浴是为了在塑料基材上施镀而发展的。按镀液镀出镀层中磷含量又可以分为高磷镀液、中磷镀液和低磷镀液。

化学镀镍溶液由主盐-镍盐、还原剂、络合剂、缓冲剂、稳定剂、加速剂、表面活性剂及光亮剂等组成，以下分别讨论各组分的作用及其在施镀过程中的影响。

1.1 主盐

化学镀镍溶液中的主盐就是镍盐，如硫酸镍、氯化镍 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$、醋酸镍 $Ni(CH_3COO)_2$、氨基磺酸镍 $Ni(NH_2SO_3)_2$ 及次磷酸镍 $Ni(H_2PO_2)_2$ 等，由它们提供化学镀反应过程中所需要的 Ni^{2+}。早期曾用过氯化镍做主盐，由于 Cl^- 的存在不仅会降低镀层的耐蚀性，还产生拉应力，所以目前已不再使用。同 $NiSO_4$ 相比用 $Ni(CH_3COO)_2$ 做主盐对镀层性能的有益贡献因其价格昂贵而被抵消。最理想的 Ni^{2+} 来源是次磷酸镍，使用它不至于在镀浴中积存大量的 SO_4^{2-}，也不至于在补加时带入过多的 Na^+，但其价格贵、货源不足。目前使用的主盐主要是硫酸镍。

将镍的氧化物或碳酸盐溶解在稀硫酸中即得到硫酸镍，由于制造工艺稍有不同而有两种结晶水的硫酸镍：$NiSO_4 \cdot 6H_2O$，翠绿色结晶，相对分子质量 264.86，在水中溶解度为 140 g（100 g H_2O，70℃）；常用的 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$，相对分子质量 280.88，绿色结晶，在水中溶解度 75.6 g（100 g H_2O，15℃），温度增加溶解度提高到 475.8 g（100 g H_2O，100℃）。酸制成的深绿色溶液 pH 值为 4.5。

因为硫酸镍是主盐，用量大，在施镀过程中还要不断补加，所含的杂质元素会在镀液中积累浓缩，造成镀液镀速下降，寿命缩短，甚至报废。因为镀液质量不佳还会影响镀层性能，尤其是耐蚀性将明显降低。所以在采购硫酸镍时应力求供货方提供可靠的成分化验单，做到每个批量的质量稳定，尤其要注意对镀液有害的杂质元素锌及重金属元素含量的控制。

镀液中 Ni^{2+} 浓度增加，由于反应物浓度增大，氧化还原电位正移、反应自由能变化向负方向移动，从动力学上看沉积速度应该增加。但试验表明，由于络合剂的作用主盐浓度对沉积速度影响不大。例如，在 $NaAc \cdot 2H_2O$ 20 g/L、$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 20 g/L、pH = 5.5，温度 82～84℃条件下，当镍盐浓度分别取 5 g/L、10 g/L、20 g/L、30 g/L、40 g/L、50 g/L、60 g/L 时，其相应的沉积速度为 12 μm/h、19 μm/h、24 μm/h、21 μm/h、20 μm/h、20 μm/h、20 μm/h。试验结果表明在 25 g/L 镍盐浓度以下，随着镍盐浓度增加沉积速度上升，但在更高镍盐浓度下沉积速度反而降低。所以一般化学镀镍溶液配方中镍盐浓度维持在 20～40 g/L，或者说含 Ni4～8 g/L。

想从增加镍盐浓度来提高沉积速度是不可行的，除了上述试验结果说明这个问题外，还必须认识到主盐浓度大，还原剂浓度也必须增加，如果没有适当的络合剂和稳定剂的配合，尤其在 pH 值偏高或不均匀的情况下，镀液容易混浊甚至发生分解。高浓度主盐镀浴施镀得到的镀层颜色发暗，且色泽不均匀。酸性镀浴主盐浓度不宜过高的结论在碱浴中同样适用，镍盐浓度大于 25 g/L，浓度再提高对沉积速度也没有帮助。

1.2 还原剂

化学镀镍所用的还原剂有次磷酸钠、硼氢化钠、烷基胺硼烷及肼几种，它们在结构上共同的特征是含有两个或多个活性氢，还原 Ni^{2+} 就是靠还原剂的催化脱氢进行的。用次磷酸钠得到 Ni-P，硼化物得到 Ni-B 合金镀层；用肼则得到纯镍镀层。

用得最多的还原剂是次磷酸钠，原因在于它的价格低、镀液容易控制，而且 Ni-P 合金镀层性能优良。次磷酸钠 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 在水中易于溶解，水溶液 pH 值为 6。

次磷酸 H_3PO_2 虽然有三个氢原子，但它是中等强度的一元酸，$K_a = 10^{-2}$，结构式为 $\mathrm{H-O-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-H}$，而不是 $\mathrm{HO-\underset{\underset{H}{|}}{P}-OH}$。X 射线检测结构表明 $H_2PO_2^-$ 离子结构是四面体，其中两个 H 原子与 P 原子直接相连。所以次磷酸钠结构式应写成 $\mathrm{Na}\left[\begin{matrix}\mathrm{H} & & \mathrm{O}\\ & \mathrm{P} & \\ \mathrm{H} & & \mathrm{O}\end{matrix}\right]$。与其他中间氧化态化合物一样，次磷酸加热会发生歧化反应生成最高和最低价磷化物，反应式为

$$4H_3PO_2 \rightleftharpoons 2PH_3 + 2H_3PO_4$$

同时还生成 H_3PO_3、P、P_2H_4 等磷化合物。说明化学镀镍溶液空载长期加热对次磷酸盐是不适宜的。

镀 Ni-B 合金用得最多的还原剂是硼氢化钠 $NaBH_4$，结构式为 $\mathrm{Na}\left[\begin{matrix} & \mathrm{H} & \\ & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{B} & -\mathrm{H}\\ & | & \\ & \mathrm{H} & \end{matrix}\right]$，与火接触容易燃烧，在水中溶解度为 55 g（100 g H_2O，25℃）。烷基胺硼烷 $R_3N \cdot BH_3$，由于在水中溶解度限制，实际只用二甲基胺硼烷 $(CH_3)_2NHBH_3$（DMAB）及二乙基胺硼烷 $(C_2H_5)_2NHBH_3$（DEAB）。烷基胺硼烷的结构式为 $\begin{matrix}\mathrm{R} & & & \mathrm{H}\\ & \mathrm{N} & - & \mathrm{B}-\mathrm{H}\\ \mathrm{R} & \mathrm{H} & & \mathrm{H}\end{matrix}$。表 8.2-1 是常用化学镀镍还原剂的性质。

次磷酸盐浓度对沉积速度的影响比镍盐明显。试验还发现，只有在络合剂比例适当条件下，次磷酸盐浓度变化对沉积速度才有明显影响。表 8.2-2 的数据说明只有在 20 g/L 醋酸钠存在下，次磷酸根离子浓度增加沉积速度才明显提高。一般镀浴中次磷酸钠浓度维持在 20～40 g/L。

研究还发现影响沉积速度的因素不单是主盐或者还原剂各自的浓度，最主要的应该是它们浓度比。图 8.2-1 所示为



表 8.2-1 化学镀镍常用的还原剂

还原剂	相对分子质量	外观	当量	自由电子数	镀液pH值	还原电位（碱性）（SHE）/V
次磷酸钠	106	白色吸潮结晶	53	2	4～6，7～10	－1.4
硼氢化钠	38	白色晶体	4.75	8	12～14	－1.2
二甲基胺硼烷	59	市售品是溶解在异丙醇中的黄色液体	9.8	6	6～10	－1.2
二乙基胺硼烷	87		14.5	6		－1.1
肼	32	白色结晶	8.0	4	8～11	－1.2

表 8.2-2 次磷酸盐浓度对沉积速度影响①

工艺规范	10 g/L $NaAc\cdot 3H_2O$		20 g/L $NaAc\cdot 3H_2O$	
次磷酸盐浓度/$g\cdot L^{-1}$	沉速/$\mu m\cdot h^{-1}$	外观	沉速/$\mu m\cdot h^{-1}$	外观
10	16.7	光亮	8.8	暗、不均匀
20	16.6	光亮	20.7	光亮
30	14.3	光亮	24.5	光亮
40	15.5	光亮	24.0	光亮
50	15.0	光亮	23.4	光亮

① $NiCl_2\cdot 6H_2O$ 25 g/L，pH＝5，温度 90℃。

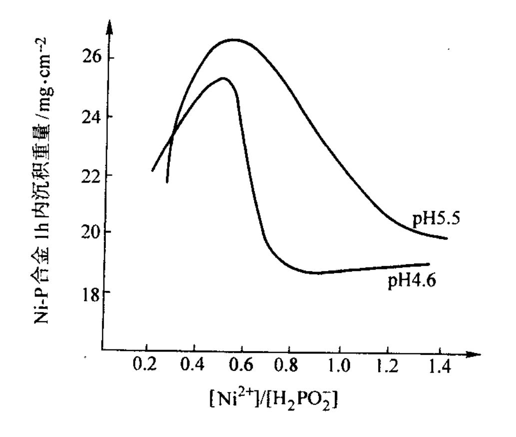


图 8.2-1 $Ni^{2+}/H_2PO_2^-$ 摩尔浓度比与沉积速度关系

$Ni^{2+}/H_2PO_2^-$ 摩尔浓度比与沉积速度的关系。即使 pH 值不同，$Ni^{2+}/H_2PO_2^-$ 浓度比对沉积速度影响规律也相同，当 $Ni^{2+}/H_2PO_2^-$ 摩尔比在 0.25～0.6 之间沉积速度较高，取 0.3～0.45则达最高值（指 pH＝4.6 镀液）。如 $Ni^{2+}/H_2PO_2^-$ 摩尔比低于0.25，即 Ni^{2+} 浓度过小，这时镀速下降、镀层发暗；反之，$Ni^{2+}/H_2PO_2^-$ 摩尔比大于 0.6，表示 Ni^{2+} 浓度过大、$H_2PO_2^-$ 浓度过小，这时镀速也急剧降低、镀层中磷量也减少。

次磷酸盐利用的效率是人们十分关心的问题。$H_2PO_2^-$ 可以在 pH＞3 的很宽 pH 范围内还原 Ni^{2+}，实验发现沉积 1 mol镍要消耗 3 mol 左右的次磷酸钠，即每克 Ni 需 4～5.4 g $NaH_2PO_2\cdot H_2O$，但计算值只有 1.8 g 左右，所以次磷酸盐的利用率只有 30%～40%，其余部分用于析 H_2 或变成 HPO_3^{2-} 等副反应上。镀液在使用过程中必须补加消耗的主盐、还原剂和其他添加剂，为了保证施镀过程的正常运行，一般在镀浴中镍量消耗了 10%左右就得补加，如不是连续补加，则按计算的消耗量少量并多次加入为好。补加时镍盐和次磷酸盐（$NiSO_4\cdot 7H_2O$ 和 $NaH_2PO_2\cdot H_2O$）质量比例维持在 1 g：(1.02～1.27) g，如果施镀条件好还可以减少还原剂的消耗量以降低成本。次磷酸盐利用率与镀液组成、pH 值等因素有关。主盐浓度对次磷酸盐利用率的影响只在主盐对沉积速度影响明显阶段才表现出来，但影响总是不十分明显。实验发现无络合剂存在，还原 1 g 镍需要 6 g 次磷酸盐，利用率只有 30%，加柠檬酸可提高到 33%，加羟基乙酸或氨基乙酸可提高到38%～39%，只加醋酸盐缓冲剂利用率高达 41%。有机添加剂的加入可明显地增加沉积速度，沉速快也意味着次磷酸盐利用率的提高。pH 值对次磷酸盐利用率影响表现为 pH 高利用率上升。

所以，在条件允许的情况下以高 pH 值环境工作有利，它不仅可以提高沉积速度，还有利于增加次磷酸盐的利用率。连续施镀过程中随时补加消耗的药品、调整 pH 值，否则施镀时间愈长次磷酸盐利用率也愈低。

1.3 络合剂

化学镀镍溶液中除了主盐与还原剂以外，最重要的组成部分就是络合剂。镀液性能的差异、寿命长短主要决定于络合剂的选用及其搭配关系。镀液中络合剂的作用表现如下。

1）防止镀液析出沉淀，增加镀液稳定性并延长使用寿命　如果镀液中没有络合剂存在，由于镍的氢氧化物溶解度较小（$K_{sp}=2\times 10^{-5}$），在酸性镀液中即可析出浅绿色絮状含水氢氧化镍沉淀。硫酸镍溶于水后形成六水合镍离子，它有水解倾向，水解后呈酸性，这时即析出了氢氧化物沉淀。

$$Ni(H_2O)_6^{2+} \longrightarrow Ni(H_2O)_5OH^+ + H^+$$
$$\longrightarrow Ni(H_2O)_4(OH)_2 + 2H^+$$

如果六水合镍离子中有部分络合剂分子（离子）存在则可以明显提高其抗水解能力，甚至有可能在碱性环境中以 Ni^{2+} 形式存在（指不以沉淀形式存在）。不过，pH 值增加，六水合镍离子中的水分子会被 OH^- 取代，促使水解加剧，要完全抑制水解反应，Ni^{2+} 必须全部螯合以得到抑制水解的最大稳定性。镀液中还有较多次磷酸根离子存在，但由于次磷酸镍溶解度比较大［$Ni(H_2PO_2)_2\cdot 6H_2O$ 溶解度为 37.65 g/100 g H_2O］，一般不致析出沉淀。镀液使用后期，溶液中亚磷酸根聚集，浓度增大，容易析出白色 $NiHPO_3\cdot 7H_2O$ 沉淀（$NiHPO_3\cdot 7H_2O$ 溶解度0.29 g/100 g H_2O，50℃）。加络合剂以后溶液中游离 Ni^{2+} 浓度大幅度降低，可以抑制镀液后期亚磷酸镍沉淀的析出。

镀液使用后期报废原因主要是 HPO_3^{2-} 的聚集。当 pH 值为 4.6，温度 95℃，$NiHPO_3\cdot 7H_2O$ 溶解度为 6.5～15 g/L，加络合剂乙二醇酸后提高到 180 g/L。该溶解度值也称为亚磷酸镍的沉淀点，沉淀点随络合剂种类、含量、pH 值及温度等条件不同而变化。由此可见，络合剂能够大幅度提高亚磷酸镍的沉淀点，或者说增加了镀液对亚磷酸根的容忍量，使施镀操作能在高含量亚磷酸根条件下进行，也就是延长了镀液的使用寿命。因此，从某种意义上讲一个镀液寿命长短也就是它对亚磷酸根容忍量的大小。

镀液中加入络合剂以后不再析出沉淀，其实质也就是增加了镀液稳定性，所以配位能力强的络合剂本身就是稳定剂。镀层性能要求高，所用的溶液中无稳定剂只用络合剂。

2）提高沉积速度　加络合剂后沉积速度增加的数据很多，例如：不加任何络合剂，沉积速度只有 5 μm/h，非常缓慢，无实用价值。加入适量络合剂，如乳酸镀速提高为 27.5 μm/h、乙二醇酸为 20 μm/h、琥珀酸为 17.5 μm/h、水杨酸为 12.5 μm/h、柠檬酸为 7.5 μm/h。加入络合剂使镀液中游离 Ni^{2+} 浓度大幅度降，从质量作用定律看降低反应物浓度反而提高了反应速度是不可能的，所以这个问题只能从动力学角度来解释。简单的说法是有机添加剂吸附在工件表



面后，提高了它的活性，为次磷酸根释放活性原子氢提供更多的激活能，从而增加了沉积反应速度。络合剂在此也起了加速剂的作用。

3）提高镀浴工作的 pH 范围 亚磷酸镍沉淀点随 pH 值而变化，如 pH = 3.1 时是 20 g/L，要提高到 180 g/L，pH 值必须小于或等于 2.6。加络合剂后这种情况立即得到改善，如用乙二醇酸提高亚磷酸镍沉淀点至 180 g/L，pH 值可以维持在 4.8 甚至高到 5.6 也不至于析出沉淀，该 pH 值是化学镀镍工艺能接受的。

4）改善镀层质量 镀液中加络合剂后镀出的工件光洁致密。

表 8.2-3 列出常用络合剂中英名称、结构式、相对分子质量、与 Ni^{2+} 形成络合物的 pK 值、配位体原子及螯合物多元环数目，供大家配制镀液参考。

表 8.2-3 化学镀镍中常用络合剂一览表

序号	名称	学名	分子式及结构式	相对分子质量	外观	pK	配位体原子	螯合物多元环数
1	乙醇酸 glycol(l)ic acid	羟基乙酸 hydroxy-acetic acid	$CH_2OH\ COOH$	76.05	无色晶体		O、O	5
2	乳酸 DL-lactic acid	α-羟基丙酸 α-hydroxypropionic acid	$CH_3CHOHCOOH$	90.08	无色或淡黄黏稠液体或固体	2.5	O、O	5
3	缩苹果酸 malonic acid	丙二酸 propanediacid	$COOHCH_2COOH$	104.03	白色结晶	4.2	O、O	6
4	琥珀酸 succinic acid amber acid	丁二酸 butanedioic acid	$(CH_2)_2(COOH)_2$	118.04	白色晶体	2.4	O、O	7
5	DL-苹果酸 DL-malic acid apple acid	dl 羟基丁二酸 hydroxy butanedioic acid hydroxysuccinic acid	$CHOHCH_2(COOH)_2$	134.69	白色结晶	3.4	O、O、O	5、6
6	柠檬酸 citric acid	2-羟基丙烷 1、2、3 三羧酸 2-hydroxyl 1、2、3-propanetriccarboxylic acid	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.03，190（无水）	白色结晶	6.9	O、O、O	5、6
7	甘氨酸 glycine (glycocoll)	氨基乙酸 aminoacetic acid	NH_2CH_2COOH	75.05	白色结晶	6.2	O、N	5



续表 8.2-3

序号	名称	学名	分子式及结构式	相对分子质量	外观	pK	配位体原子	螯合物多元环数
8	DL-丙氨酸 DL-alanine	氨基丙酸 β-aminopropionic acid	$NH_2(CH_2)_2COOH$ $H_2N-CH_2-CH_2-C(=O)OH$	89.10	白色结晶	5.6	O、N	6
9	乙二胺	乙二胺 ethylenediamine diaminoethane	$(NH_2)_2(CH_2)_2$ $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	60.1	无色黏稠液体	7.5	N、N	6
10	EDTA 氨羧络合剂Ⅲ 特里隆 B	乙二胺四乙酸 Ethyl diaminetetra-acetic acid	$C_{10}H_{16}N_2O_8$ $(HOOCCH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$	292.15	白色结晶	18.6	N、N、O、O、O、O	5
11	三乙醇胺 TEA	三乙醇胺 triethanolamine	$N(C_2H_5O)_3$ $N(CH_2CH_2OH)_3$	149.19	无色黏稠液体	2.3	N、O、O、O	5
12	硼砂 borax	四硼酸钠 sodium tetraborate	$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$	381.37	白色结晶		—	—
13	焦磷酸钠	焦磷酸钠 sodium pyrophosphate	$Na_4P_2O_7\cdot10H_2O$	446.05	白色结晶	5.3	—	—
14	氯化铵	氯化铵 ammonium chloride	NH_4Cl	53.50	白色结晶		N	—

化学镀镍液配制的核心问题是络合剂的选用（种类及用量）及其搭配关系，使之既稳定又能保持一定的镀速和较长的循环周期，进一步还涉及到镀层的性能。通常每种镀液都有一个主络合剂，然后再辅以其他的络合剂。显然，主络合剂用量较大，辅助络合剂用量少，前者决定了镀液的基本性质，这些都得由实验来决定。络合剂用量不仅与镀液中 Ni^{2+} 浓度有关，还与其本身的配位基数目有关。在水溶液中的六水镍络离子稳定性小，很容易被络合剂中的配位基如—OH、—COOH 或—NH_2 取代水后形成一个新的稳定络合体，如络合剂中有 O、N 等两个以上的配位体原子还可以构成环状络合体。由于空间阻碍作用每个 Ni^{2+} 周围的环大小和数量是有限的。通常 0.1 mol Ni^{2+} 大约需要两个配位基的络合剂 0.3 mol，三个配位基的络合剂降低到 0.2 mol 就足够了。络合剂用量不够镀液容易析出沉淀发生混浊，反之用量过多镀速会急剧降低，镀层质量也受影响。

早期报道的各种羟基羧酸做络合剂用量对沉积速度影响见表 8.2-4。该实验结果表明络合剂性质及用量对镀速影响十分明显。

图 8.2-2 是几种常用的络合剂浓度与沉积速度关系。该实验结果虽然是在 $NiCl_2$ 溶液中用单一络合剂得到的，但它指出了两点非常有参考价值的观点。首先是络合剂性质对沉积速度影响很大，像苯二甲酸（优良的缓冲剂）、水杨酸和酒石酸等因沉积速度太小而无实用价值。其次是每种络合剂

表 8.2-4 各种有机酸对沉积速度影响

羟基酸	乙醇酸	乳酸	苹果酸		酒石酸	柠檬酸		
浓度/mol·L^{-1}	0.3	0.3	0.15	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3
沉积速度/mg·(cm^2·min)$^{-1}$	0.251	0.353	0.235	0.179	0.153	0.155	0.063	0.016

用量与沉积速度关系都有一个最高点，在该浓度范围内可以得到较高的沉积速度。这种抛物线型的曲线在沉积速度随浓度增加而上升部分反映出络合剂本身的加速特性。从动力学角度予以解释比较合理，这些有机物吸附在工件表面后能使次磷酸盐活性增强，多析 H_2，提供较高的反应激活能以提高沉积速度，次磷酸盐的利用率也得以上升。曲线的右分支表示络合剂使用过量沉积速度下降，显然是络合剂量多，促使络离子的离解平衡向左移动，使 Ni^{2+} 以极其稳定的螯合物形式存在所致。

络合剂对镀层性能影响也显而易见，用络合能力强（pK 值大）的络合剂使镀层中镍量低，即磷量高，如柠檬酸。可认为是催化活性表面吸附的镍离子量减少，使磷还原的位置相对增多故而磷量上升。图 8.2-2 也提醒人们络合剂的补加必须小心进行。如果镀液在加热过程中变混浊是络合剂用量不足的典型表征，尤其是镀液使用后期 HPO_3^{2-} 聚集情况下。补救办法最好是将镀液冷却，补加适量的络合剂，注意不可过量，否则沉积速度会急剧减小。

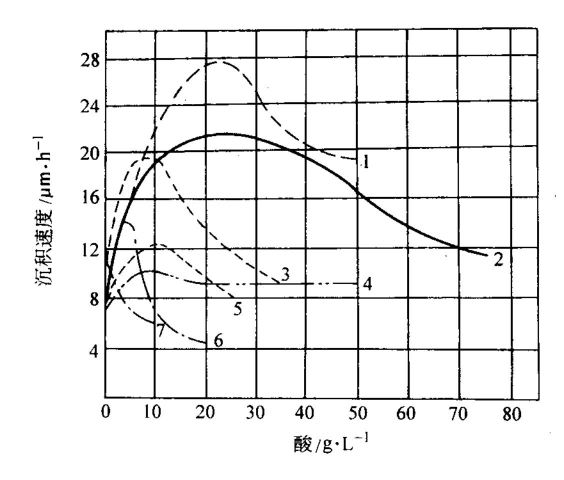


图 8.2-2 不同有机酸浓度对沉积速度影响

1—乳酸；2—羟基醋酸；3—丁二酸；4—甘氨酸；
5—水杨酸；6—苯二甲酸；7—酒石酸
30 g/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$，10 g/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$

因简单的脂肪酸乙酸、丙酸等络合能力太小，不用作络合剂，但取代羧酸却用得很多，如羟基乙酸、氨基乙酸等。最值得介绍的是羟基丙酸－乳酸，它是一种兼络合剂、加速剂和缓冲剂于一身的有机添加剂，与 Ni^{2+} 形成络离子的稳定性适当（pK = 2.5），镀速快，价格便宜，当 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 含量在 30 g/L 时，其用量在 25 g/L 左右。

1.4 稳定剂

1）稳定剂的作用　化学镀镍溶液是一个热力学不稳定体系，由于种种原因，如局部过热、pH 值过高，或某些杂质影响不可避免地会在镀液中出现一些活性微粒——催化核心，使镀液发生激烈的自催化反应产生大量 Ni-P 黑色粉末，导致镀液短期内发生分解，逸出大量气泡，造成不可挽救的经济损失。这些活性微粒往往只有胶体粒子大小，其来源为外部灰尘、烟雾、焊渣、清洗不良带入的脏物、金属屑等。溶液内部产生的氢氧化物（有时 pH 值并不高却也会局部出现）、碱式盐、亚磷酸氢镍等表面吸附有 OH^-，从而导致溶液中 Ni^{2+} 与 $H_2PO_2^-$ 在这些粒子表面局部反应析出海绵状的镍，$Ni^{2+} + 2H_2PO_2^- + 2OH^- \longrightarrow 2HPO_3^{2-} + 2H^+ + Ni + H_2$。这些黑色粉末是高效催化剂，它们具有极大的比表面积与活性，加速了镀液的自发分解，几分钟内镀液将变成无色。

稳定剂的作用就在于抑制镀液的自发分解，使施镀过程在控制下有序进行。稳定剂是一种毒化剂，即反催化剂，只需加入痕量就可以抑制镀液自发分解。稳定剂不能使用过量，过量后轻则减低镀速，重则不再起镀。稳定剂吸附在固体表面抑制次磷酸根的脱氢反应，但不阻止次磷酸盐的氧化作用。也可以说稳定剂掩蔽了催化活性中心，阻止了成核反应，但并不影响工件表面正常的化学镀过程。

2）稳定剂的分类　目前人们把化学镀镍中常用的稳定剂分成四类：

① 第ⅥA 族元素 S、Se、Te 的化合物　一些硫的无机物或有机物，如硫代硫代酸盐、硫氰酸盐、硫脲及其衍生物巯基苯骈噻唑（MBT，mercapto-benzothiozole）$C_6H_4SC(SH)N$、黄原酸酯（xanthioganates）。

② 某些含氧化合物　如 AsO_2^-、IO_3^-、BrO_3^-、NO_2^-、MoO_4^{2-} 及 H_2O_2。

③ 重金属离子　如 Pb^{2+}、Sn^{2+}、Sb^{3+} 及 Cd^{2+}、Zn^{2+}、Bi^{3+} 及 Tl^+ 等。

④ 水溶性有机物　含双极性的有机阴离子，至少含六个或八个碳原子，有能在某一定位置吸附形成亲水膜的功能团，如—COOH、—OH 或—SH 等基团构成的有机物。如不饱和脂肪酸马来酸 $(CHCOOH)_2$（maleic acid）、甲叉丁二酸，又名乌头二酸 $(CH_2)_2C(COOH)_2$（itaconic acid）等。

第一、二类稳定剂使用浓度在 $(0.1 \sim 2) \times 10^{-6}$、第三类为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mol/L，第四类在 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ mol/L 范围。有些稳定剂还兼有光亮剂的作用，如 Cd^{2+}，它与 Ni-P 镀层共沉积后使镀层光亮平整。

人们确定稳定剂用量或者说测定镀液稳定性的方法是钯盐法：加 1～15 mL 0.01% 的氯化钯水溶液在 60℃ 的 50 mL 镀液中，记录出现混浊的时间，以秒计。严格控制稳定剂用量的同时还必须注意：如果几种稳定剂同时使用，在选用的某种稳定剂发挥作用时不要阻碍或者降低另外的稳定剂的作用。

表 8.2-5 是乳酸浴中不同稳定剂用量、镀速及钯盐法稳定时间等。

稳定剂的浓度是化学镀镍中一个很敏感的问题，用量多少与它本身的性能、Ni^{2+} 浓度、沉积条件及装载比，甚至搅拌等条件有关，必须通过试验确定，使镀液既稳定又有一定的沉积速度。稳定剂本身虽然是一种催化活性的毒化物质，工件表面的催化活性可被极小浓度的稳定剂所改变，但在一定浓度范围内它往往还会提高沉积速度。

最简单判断稳定剂加入量的方法是：镀槽底部或容器壁上如果沉积出 Ni-P，即使镀液并未分解也必须适当增加稳定剂用量。反之，沉积速度慢工件表面的棱角部位失色甚至漏镀则应减少用量。

表 8.2-5 乳酸浴中加稳定剂的影响

（pH = 4.7，温度 90℃）

稳定剂	加入量 /mg·L⁻¹	镀速 /μm·h⁻¹	Pd 盐稳定时间/s	耐蚀性（浸入浓 HNO_3 1 min）	镀层外观
无	—	12	15	好	无光泽
KI	10	12	70	好	无光泽
KIO_3	10	12	72	好	无光泽
	15	12	90	好	无光泽
	20	12	180	好	无光泽
KNO_3	25	12	25	好	无光泽
	50	12	50	好	无光泽
MoO_3	3	13	120	好	无光泽
Pb^{2+}	1	13	19	好	光亮
Cd^{2+}	1	11	20	好	光亮
Hg^{2+}	1	12	50	好	光亮
Se^{4+}	1	13	120	发暗	光亮
Tl^+	1	13	120	发暗	光亮
硫脲	3	15	120	黑	光亮
MBT	3	15	120	黑	光亮
甲叉丁二酸	500	12	100	暗	光亮
富马酸	1 000	12	200	暗	光亮

稳定剂是一种毒化添加剂，但只在高浓度下才出现毒化现象。它在工件表面的吸附行为与 Ni 的沉积同时进行，Ni 的沉积过程由动力学控制，而稳定剂的吸附则靠扩散控制。稳定剂浓度小，在工件表面上由于 Ni 的沉积速度大于它被吸附发生毒化的速度，反应得以正常进行。但稳定剂浓度大，它会充满工件表面占据催化活性中心后就会发生毒化现象，致使镀速减慢、甚至停镀。由于 Ni 沉积是动力学控制的，温度增加镀速可以明显提高，但稳定剂扩散速度随温度增加相对较小，这样就可以抵消高浓度稳定剂带来的负效应。

当使用一二类稳定剂时，搅拌会降低沉积速度，因搅拌会加速稳定剂扩散到达工件表面速度，使工件表面稳定剂浓

度变大。这时就必须降低稳定剂的极限用量，无搅拌条件下如使用小于 10×10^{-6}浓度，即（5~8）$\times10^{-6}$则安全，在急剧搅拌时就以小于或等于 2×10^{-6}为好，否则工件尖角或棱边处会发生漏镀。所以化学镀过程中过急的搅拌是不必要的，减小搅拌强度或暂停搅拌可以恢复工件表面正常稳定剂的浓度，从而保证施镀连续进行。

1.5 加速剂

为了增加化学镀液在施镀过程中的沉积速度，在镀液中加入一些化学药品，它们有提高镀速的作用而被称为加速剂。加速剂的作用机理被认为是还原剂 $H_2PO_2^-$ 中氧原子可以被一种外来的酸根取代形成配位化合物，或者说加速剂的阴离子的催化作用是由于形成了杂多酸所致。在空间位阻作用下使 H—P 键能减弱，有利于次磷酸根离子脱氢，或者说增加了 $H_2PO_2^-$ 的活性。实验表明，短链饱和脂肪酸的阴离子及至少一种无机阴离子，有取代氧促进 $H_2PO_2^-$ 脱氢而加速沉积速度的作用，如下图示：

$$[H_2PO_2]^- + 2[R-COO]^- \longrightarrow [H_2P(O)(R-COO)_2]^-$$

$$[H_2PO_2]^- + 2F^- \longrightarrow [H_2P(O)F_2]^-$$

化学镀镍中许多络合剂即兼有加速剂的作用，常用的加速剂如下所述。

1）未被取代的短链饱和脂肪族二羧酸根阴离子　如丙二酸、丁二酸、戊二酸及已二酸。已二酸价格虽然便宜，但溶解度小，丙二酸价昂也不常用，丁二酸则在价格和性能上均为人们所接受。表 8.2-6 是丁二酸等有机酸的加速效果，实验是在 $NiCl_2 + NaH_2PO_2$ 浴中进行的。可见，丁二酸的加速作用十分明显。

表 8.2-6　化学镀镍浴中有机酸的加速作用　mg·（cm^2·min）$^{-1}$

镀速①＼pH值 添加剂	6.4	5.5	5.0	4.5
羟基乙酸（0.092 mol/L）	0.25	0.19	0.21	0.27
柠檬酸钠（0.034 mol/L）	—	0.18	0.18	0.18
丁二酸钠（0.060 mol/L）	—	0.56	0.51	0.46

① 单位为 mg·（cm^2·min）$^{-1}$。

2）短链饱和氨基酸　这是优良的加速剂，最典型的是氨基乙酸，它兼有缓冲、络合及加速三种作用于一身。

3）短链饱和脂肪酸　从醋酸到戊酸系列中最有效的加速剂首推丙酸，其效果虽不及丁二酸及氨基酸明显，但价格便宜得多。

4）无机离子加速剂　目前发现只有一种无机离子的加速剂就是 F^-，但必须严格控制浓度，用量大不仅会减小沉积速度，还对镀液稳定性有影响。它在 Al、Mg 及 Ti 等金属表面化学镀镍有效。

1.6 缓冲剂及镀液的 pH 值

化学镀镍过程中由于有 H^+ 产生，使溶液 pH 值随施镀进程而逐渐降低，为了稳定镀速及保证镀层质量，化学镀镍体系必须具备缓冲能力，也就是说使之在施镀过程中 pH 值不至于变化太大，能维持在一定 pH 值范围内的正常值。某些弱酸（或碱）与其盐组成的混合物就能抵消外来少许酸或碱以及稀释对溶液 pH 值变化的影响，使之在一个较小范围内波动，这种物质称为缓冲剂。

化学镀镍溶液中常用的一元或二元有机酸及其盐类不仅具备络合 Ni^{2+} 能力，而且具有缓冲性能。在酸性镀浴中常用的 HAc-NaAc 体系就有良好的缓冲性能，但 Ac^- 的络合能力却很小，它一般不做络合剂用。在碱性镀浴中则常用铵盐或硼砂体系。镀液使用后期 pH 变化较小，HPO_3^{2-} 聚集也可能具有一定缓冲作用。

从化学镀镍总反应式可知，沉积 1 mol Ni 同时产生 4 mol H^+，使镀液［H^+］增加，即 pH 值下降。所以必须随时加碱调整 pH 值在正常工艺范围之内。pH 值对镀液、工艺及镀层的影响很大，它是工艺参数中必须严格控制的重要因素。由于 pH 值对沉积速度影响非常敏感，不同条件下的实验结果未必完全一致。不过 pH 值越低、镀速越慢的事实是肯定的。pH 值对镀层性能影响首先表现在镀层中磷含量的变化上。与沉积速度的变化相反，pH 值增加磷量降低。反之，pH 值低镀层中磷量高，这是配制高、低磷镀液要掌握的基本原则。

表 8.2-7 实验条件为：0.08 mol/L Ni^{2+}，0.22 mol/L $H_2PO_2^-$，试样面积 20 cm^2，100℃沉积 15 min。除 pH 值与磷量外还有其他数据供参考。

表 8.2-7　镀层中磷量与 pH 值关系

pH 值 起末	平均增重/g	w_P/%	亚磷酸盐量 /mol·L^{-1}	析 H_2 量/mL （已扣空白，标准态）	H_2 量 /mol·L^{-1}
5.5 4.6	0.155 3	7.5	0.005 8	79.6	0.003 6
5.0 4.4	0.146 4	8.5	0.004 8	76.9	0.003 4
4.5 4.2	0.124 1	9.4	0.003 8	65.9	0.002 9
4.0 3.9	0.067 4	10.3	0.002 0	39.9	0.001 8
3.5 3.5	0.016 6	14.6	0.000 8	12.9	0.000 58

pH 值变化还会影响镀层中应力分布，pH 高的镀液得到镀层磷低，表现为拉应力，反之，pH 低的镀液得到镀层磷高，一般表现为压应力。镀液 pH 值还影响到镀层的结合力，试验发现碳钢在 pH = 4.4 的镀液中获得的镀层结合力为 0.42 MPa，当 pH 增加到 6.6，结合力下降为 0.21 MPa。pH 值高的镀液容易使基材表面钝化，这是结合力下降的原因，但是镀液 pH 值太低，使腐蚀性强、镀速慢，基材表面容易被腐蚀，也会导致结合力降低。一般酸浴的 pH 值以 4.5~5.2 为宜。



现在讨论镀液 pH 值大小对镀液本身的影响。众所周知，络合剂的主要作用就在抑制镀液中析出沉淀，保证镀液稳定。但并不是说在强有力的络合剂存在下就可以忽视 pH 值的影响。pH 值不同的化学镀镍中可以出现两种亚磷酸盐的反应产物，其中酸度大、pH 值低以亚磷酸二氢根离子为主：

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow H_2PO_3^- + 2H^+ + Ni$$

反之，酸度小、pH 值高则以亚磷酸氢根离子为主：

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \longrightarrow HPO_3^{2-} + 3H^+ + Ni$$

从以上两个反应式可以看出，pH 值较低的镀液只产生两个 H^+，比 pH 值高的镀液产生的 H^+ 数量少，换句话说 pH 值较低镀液在施镀过程中 pH 的变化会小一些，也可以说它的缓冲性能较好。

$H_2PO_3^-$ 与 HPO_3^{2-} 均与 Ni^{2+} 形成沉淀，但 $NiHPO_3$ 沉淀溶解度远小于 Ni（H_2PO_3）$_2$，所以化学镀过程中主要是析出 $NiHPO_3$ 沉淀，而不是 Ni（H_2PO_3）$_2$。多元酸 H_3PO_3 的离解也受 pH 值控制，酸度大以 $H_2PO_3^-$ 为主，酸度低则以 HPO_3^{2-} 为主。镀液 pH 值低 $H_2PO_3^-$ 多，它与 Ni^{2+} 形成的 Ni（H_2PO_3）$_2$ 沉淀溶解度大而不易析出。反之，镀液 pH 较高时 HPO_3^{2-} 量多，很容易析出溶解度小的 $NiHPO_3$ 沉淀而使镀液混浊。这就是络合剂一节介绍的亚磷酸镍沉淀点问题，而 pH 值又是影响沉淀点的一个重要因素。图 8.2-3 所示是不同络合剂存在条件下 pH 值与亚磷酸容忍量的关系。曲线左边是溶液清彻区，右方表示析出沉淀。无络合剂存在只能在 pH≤3 环境下施镀不致析出沉淀，但加络合剂，尤其足够量以后，施镀 pH 值明显提高而不致析出沉淀。实验是在含 0.13 mol/L Ni^{2+}、0.10 mol/L NaH_2PO_2 条件下进行的。

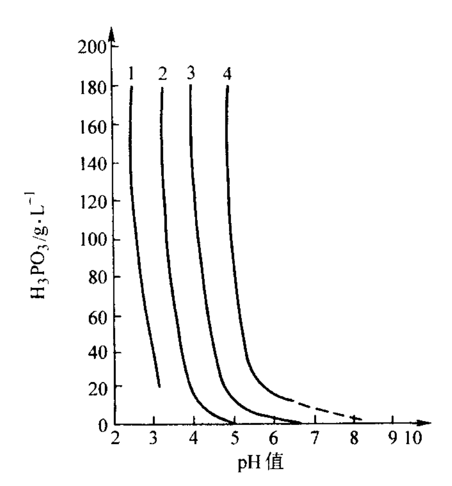


图 8.2-3 pH 值与亚磷酸容忍量关系

1—无络合剂；2—柠檬酸（15 g/L）；
3—羟基乙酸（39 g/L）；4—羟基乙酸（78 g/L）

还值得注意的是，pH 值太高甚至会使 $H_2PO_2^-$ 的催化还原反应变成均相反应而导致镀液分解。镀液在使用后期 pH 值比较稳定，变化小一些，这是聚集的弱酸 H_3PO_3 也有缓冲作用所致。

pH 值影响归纳为：pH 高、镀速快、镀层中磷低、镀层结合力降低、张应力加大，易析出 $NiHPO_3$ 沉淀，镀液易分解，但 NaH_2PO_2 的利用率高。反之，pH 低则镀速慢、镀层中磷高、结合力好、应力往压应力方向移动，镀液不易混浊、稳定性好，但 NaH_2PO_2 利用率低。由此可见，施镀过程中严格控制 pH 值在规定范围内是多么重要了。

1.7 其他组分

与电镀镍一样，在化学镀镍溶液中也加入少许的表面活性剂，它有助于气体（H_2）的逸出、降低镀层的孔隙率。另外，由于使用的表面活性剂兼有发泡剂作用，施镀过程中在逸出大量气体搅拌情况下，镀液表面形成一层白色泡沫，它不仅可以保温、降低镀液的蒸发损失、减少酸味，还使许多悬浮的脏物夹在泡沫中而易于清除，以保持镀件和镀液的清洁。

某些金属离子的稳定剂还兼有光亮剂的作用，如 Cd^{2+}、Tl^+ 甚至 Cu^{2+}，认为是与 Ni-P 形成合金的原因。加痕量 Cu^{2+} 因改变镀层结构而呈现镜面光亮的外观。要使镀层光亮，最好是采用预先抛光基材或预镀光亮铜或镍。

有一些微量物质可以降低镀层应力，例如用二甲基胺硼烷做还原剂得到的 Ni-B 镀层［含 B5%～0.2%（质量）］拉应力很高，加入二价硫化物，如硫脲、硫代二乙醇酸则可以改善镀层的应力状态，不过镀层中 B 量会有所降低。

2 化学镀镍溶液

当前工业应用的化学镀液经各公司或厂家研究配方和工艺后已经商品化，人们可以根据所需要的镀层性能选用。商品化镀液一般分开缸液和补加液两种，均配制成高倍的浓缩液，使用时按比例稀释即可。例如，美国安美特化学有限公司化学镀镍溶液由 L-600 开缸［6%（体积）稀释］、L-603 开缸［10%（体积）稀释］两种浓缩液配制成开缸液，补加液有 L-600 及 L-604 两种，等体积使用，十分方便。虽然目前从公开出版物或专利中能查阅到许多配方，但值得提起读者注意的是这些技术文献一般不会提供完整的配方。许多镀液的配方往往只在实验室进行一些试验后随即公开发表，距工业应用还有很长一段路要走。

介绍的一些公开资料上的配方及工艺，并不是要推荐读者去直接使用它，只供参考而已。

用次磷酸钠做还原剂的化学镀镍溶液用得最广，尤其是酸浴，它与氨碱型镀浴相比具有溶液稳定、镀浴温度高、沉积速度快、易于控制、镀层性能好等优点。这类镀液一般含 Ni5～7 g/L、次磷酸钠 20～40 g/L、有机酸或其盐类在 20～40 g/L、pH 值 4～5、温度 85～95℃、沉积速度 10～30 μm/h、镀层中磷含量 5%～14%（质量）。

表 8.2-8 是一些酸性次磷酸盐化学镀镍液的配方及工艺。

某些工件，如塑料、半导体材料不适合在酸性浴较高温度下施镀，从而发展了中、低温碱性次磷酸盐镀浴。这类溶液沉积速度不快、镀层不光亮、孔率较多。由于镀液 pH 值高，为了避免沉淀析出，必须用大量络合能力强的络合剂，如柠檬酸盐、焦磷酸盐及三乙醇胺等，参阅表 8.2-9。

用硼氢化钠做还原剂的化学镀 Ni-B 合金镀浴均是碱性，著名的 Nibodur 工艺就是用的易溶于水、在碱性介质中稳定的 $NaBH_4$，其配方及工艺为

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30 g/L
$NaBH_4$	1 g/L
乙二胺	15 g/L
酒石酸钾钠	40 g/L
NaOH	40 g/L
$K_2S_2O_5$	2 g/L
温度	60℃
沉速	4 μm/h

配方中用酒石酸盐代替部分乙二胺，降低了镀浴温度，且 $S_2O_5^{2-}$ 可用作稳定剂。

在硼-氮这类还原剂中胺基硼烷用得最多。胺基硼烷是无色至黄色液体，有时形成无色固体，其化学和热稳定性随碳链长及 N 原子处的烷基基团增加而提高。常用的胺硼烷

有：

1）一甲基胺硼烷 $CH_3NH_2BH_3$ 室温下为透明黏滞性液体，室温碱性介质中使用。

2）二甲基胺硼烷 $(CH_3)_2NHBH_3$ 室温下为固体、易溶于水，弱酸性介质，50～60℃条件下使用。

3）三甲基胺硼烷 $(CH_3)_3NBH_3$ 为六方晶格固体，80℃下用。

4）二乙基胺硼烷 $(C_2H_5)_2NHBH_3$ 为透明液体，在水中溶解度小，必须用醇（甲、乙醇或异丙醇）溶解，在中性及弱酸介质中稳定。

Ni-胺硼烷镀液的温度及 pH 值范围宽，稳定性好，镀速在 6～9 μm/h，与 Ni^{2+} 浓度关系不大，主要决定于还原剂。由于该还原剂无更多的氧化产物堆积，理论上讲镀液寿命无限，能不断地补加后继续使用。镀层中硼量不多，导电性好，该工艺适于塑料导电化使用。与硼氢化物比较，胺硼烷还原能力较小，远不如前者还原效果好，故只做镀薄层用，不用它直接生产耐磨镀层。表 8.2-10 所示为化学镀 Ni-B 合金的一些配方，供参考。

化学镀镍溶液必须用蒸馏水或去离子水配制，以下简单介绍开缸液的配制方法。

1）按配制镀液的体积分别称量出计算量的各种药品。

2）由于镍盐在室温水中溶解速度很慢，必须在不断搅拌下溶解，加热可促进其溶解速度。

3）络合剂及其他添加剂也必须用热水溶解，将完全溶解后的溶液在搅拌条件下与主盐溶液混合。主盐也可以与络合剂一起溶解。

4）将另配制的还原剂溶液在搅拌条件下倒入主盐及络合剂溶液中。

以上操作的用水量控制在配制溶液总体积的 3/4 左右，切勿超过规定体积。

5）用 1:1 NH_4OH 或稀碱液调整 pH 值，稀释至规定体积。

6）加入稳定剂。

7）必要时过滤。

配制溶液时注意不能将主盐及还原剂的浓溶液混合，避免分解。

表 8.2-8 酸性次磷酸盐浴化学镀镍配方

$g \cdot L^{-1}$

组成和工艺		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硫酸镍	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	20～30	20	25～35	20～34	21	28	21	25	23	30
次磷酸钠	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20～24	27	10～30	20～35	23	30	24	30	18	36
醋酸钠	$NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	—	—	7	—	—	—	—	20	—	—
柠檬酸	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	15	—	—	—	15
柠檬酸钠	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	—	—	10	—	—	—	—	30	—	—
乳酸 85%	$C_3H_6O_3$	25～34	—	—	—	42.5	27	28	—	20	—
苹果酸	$C_4H_6O_5$	—	—	—	18～35	0～2	—	—	—	15	—
丁二酸	$C_4H_6O_4$	—	16（钠盐）	—	16	—	—	—	—	12	5
丙酸	$C_3H_6O_2$	2.0～2.5	—	—		—	—	—	—	—	5
醋酸	CH_3COOH	—	—	—		0.5	—	—	—	—	—
羟基乙酸钠	$CH_2OHCOONa$	—	—	—		—	—	—	—	—	15
氟化钠	NaF	—	—	—		0.5	—	—	—	—	—
稳定剂/$mg \cdot L^{-1}$		Pb 1～4			Pb 1～3	Pb 0～1	硫脲 0～1.5	硫脲 1	硫脲 + Pb	Pb 1	MoO_3 5
pH 值		4.4～4.8	4.5～5.5	5.6～5.8	4.5～6.0	—	4.8	—	5.0	5.2	4.8
温度/℃		90～95	94～98	85	85～95	—	87	—	90	90	90
沉速/$\mu m \cdot h^{-1}$		～25	25	6	—	—	—	—	—		

表 8.2-9 碱性次磷酸盐浴化学镀镍配方

$g \cdot L^{-1}$

组成及工艺		1	2	3	4	5	6	7	8
硫酸镍	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	30	33	32	25	20	—	—	—
氯化镍	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	—	—	—	24	30	45
次磷酸钠	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	30	17	15	25	20	20	10	20
柠檬酸钠	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	—	84	84	—	20	—	100	45
柠檬酸铵	$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$	—	—	—	—		38	—	—
焦磷酸钠	$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	60	—	—	50	—	—	—	—
三乙醇胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$	100 mL	—	—	—	—	—	—	—
硼砂	$Na_2B_4O_7$	—	—	—	—	—	40 g（H_3BO_3）	—	—
氢氧化铵	NH_4OH	—	—	60	—	—	—	—	—
氯化铵	NH_4Cl	—	50	50	—	—	—	50	50
稳定剂/$mg \cdot L^{-1}$		—	—	—	—	—	—	—	—
pH 值		10	9.5	9.3	10～11	8.5～9.5	8～9	8～9	8～8.5
温度/℃		30～35	88	89	65～76	40～45	90	90	80～85
沉速/$\mu m \cdot h^{-1}$		10	—	—	15	—	10～13	6	10



表 8.2-10 化学镀镍-硼合金配方

g·L^{-1}

组成及工艺	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
镍离子	7.4	7.4	2.5	5.0	6.0	6.0	11.0	7.5	7.5	6.3	6.3
硼氢化钠	1.5	1.2	0.5	0.75	0.4	—	—	—	—	—	—
二甲基胺硼烷 DMAB	—	—	—	—	—	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—
二乙基胺硼烷 DEAB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3
乙二胺（98%）	45	40	—	—	—	—	—	—	—	异丙醇 50 mL	异丙醇 50 mL
Na_2EDTA	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—
酒石酸钾钠	—	—	—	65	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化铵	—	—	—	—	120 mL	—	—	—	—	—	—
氢氧化钠	40	40	40	40	—	—	—	—	—	—	—
乳酸（88%）	—	—	—	—	—	30	25	—	—	—	—
柠檬酸	—	—	—	—	—	—	25	—	—	10	15（钠盐）
丁二酸钠	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—
醋酸钠	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	5
羟基醋酸钠	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—
焦磷酸钠	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—
硫代二乙醇酸	—	—	—	—	—	—	70	—	50	—	乙二醇酸 40 mL
稳定剂/mg·L^{-1}	$TiNO_3$ 100	Pb $(NO_3)_2$40 MBT 5	$TiNO_3$ 50	Pb $(NO_3)_2$ 10	MBT 20	硫脲 1	Pb $(NO_3)_2$ 2	硫脲 2	—	—	—
pH 值	14	13	14	13	12	6.1	6.3	7.0	9.0	5.7	8.5
温度/℃	95	95	95	90	60	60	50	65	40	65	30

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第3章 化学镀镍层的性能

化学镀镍与电镀镍的力学性能、物理性能及化学性能完全不同，原因是前者含有元素磷或硼，构成了 Ni-P 或 Ni-B 合金镀层。分析表明含 6%～14%（质量分数）P 的化学镀镍层，除痕量 Co、Cu、Fe、Al、Pb 及 Si 等杂质外，还有约 0.04%C、0.002%O_2、0.000 5%N_2 及 0.001 6%（质量分数）H_2。如用肼做还原剂得到的镀层基本上是纯镍，但含 N_2、O_2、H_2 等气体杂质量较高，虽同属化学镀镍但其性能与 Ni-P层也完全不同。化学镀镍层的性能不仅与镀浴性能及使用周期有关，还受基材影响，再加测定方法和条件不尽相同，要准确全面描述所有的化学镀镍层性能是很困难的，这也是参考文献中的数据参差不齐的原因。本章讨论重点是 Ni-P 镀层。讨论前应注意以下几点：

1）镀层性能与其成分和组织结构密切相关，一般把含 1%～4%（质量分数）P 的称为低磷镀层、5%～8%（质量分数）P 的称中磷镀层、9%～12%（质量分数）P 的称高磷镀层。

2）热处理将引起镀层结构的变化，因此其物理、化学及力学性能均因状态而异，在说明某种性能时必须注明。

3）基材性质及前后处理均明显地影响镀层的性能。

另外，性能又与使用目的相联系，应该根据需要来选择不同性能的镀层，再进一步确定施镀工艺。化学镀技术能如此广泛应用的原因除了其具有良好的均镀能力外，还源于镀层的优异性能，如耐蚀及耐磨性、特殊的磁学性能等。

1 外观

化学镀 Ni-P 的外观与磷含量有关，中磷镀层通常是光亮、半光亮并略带黄色，低磷镀层呈灰色，高磷镀层呈银白色，但用肼做还原剂的镀层外观是暗灰色，无光泽。用 Ni-bodur 工艺（硼氢化钠做还原剂、酒石酸钾钠代替部分乙二胺）施镀得到的 Ni-B 层也无光泽。镀层外观影响因素有：

1）磷量　磷高光亮程度较好，磷低较差。

2）镀件表面原有的粗糙度　无论基材是金属或非金属，其原有粗糙度愈小则镀层光亮程度愈高。

3）镀层厚度　厚度在 20 μm 以下镀层愈厚光亮程度愈好，但 20 μm 以上随厚度增加而变得不再明显。

4）沉积速度　一般是沉速快光亮程度高，但沉速在 24 μm/h以上这种影响也不明显。

5）施镀工艺　以上只述及单个因素对镀层光亮程度的影响，实际上这些影响是综合性的，镀液组成、pH 值、温度、使用周期等均有影响。用氨基磺酸镍做主盐比其他镍盐得到的镀层光亮。

2 组织结构

化学镀镍是一种介稳定的过饱和合金，室温下 P、B 均不固溶在镍基体中，因此在平衡状态下该合金基本上是由纯 Ni 和金属间化合物 Ni_3P 或 Ni_3B 组成。在镀态条件下不可能有金属间相析出。从 Ni-P 相图上可见在含 P 0%～15%（质量分数）范围内，Ni-P 实际上是 Ni-Ni_3P 的二元共晶。当含 11.0%（质量分数）P 时是 P 在 Ni 中固溶体与 Ni_3P 形成的低熔点共晶混合物，熔点只有 880℃。磷量为 15.0%～21.5%（质量分数）则有 Ni_5P_2、$Ni_{12}P_5$ 和 Ni_2P 等各种金属间化合物的出现。不过这些介稳的 Ni_xP_y 相最后均转变为 Ni + Ni_3P 平衡相。

化学镀镍的晶粒很小，如不能维持完整的面心立方结构，则得到相当于液体的结构——即非晶态。Ni-P 合金结构决定于 P 量，研究表明低合金化（P≤3%）是晶体结构，即 P 在金属 Ni 中的过饱和固溶体；但高合金化（P≥8%）是非晶态，X 射线衍射花样为宽化的漫散射峰，电子衍射也是一个宽化环。P 在 3%～8% 范围内是上述两种结构的混合物。由此可见随着合金中 P 量增加合金结构逐渐从晶态转变为非晶态，而且是从过饱和固溶体向非晶态结构连续变化的过程。非晶态是相对于晶态而言的，它与一般的微晶状态不同，微晶只不过是单晶体的几何尺寸较小，从衍射峰测得微晶尺寸为 2～6 nm（1 nm = 10 Å），但仍属晶态范畴。即使是高磷（12%～13%P）合金也能从 X 射线衍射峰中找出少量的微晶。高磷镀层与用快冷法制备的非晶金属材料结构类似，用 TEM 观察为薄片状，无晶界或其他结构。Ni-P 镀层按 P 量增加，其结构变化规律为：晶态→晶态 + 微晶→微晶→微晶 + 非晶态→非晶态。用硼氢化物做还原剂得到的 Ni-B 合金也是非晶态结构。

非晶态 Ni-P 合金的晶化过程在 200℃ 以上开始，270℃ 附近急剧放热，310℃左右放热峰最高，结构也相应发生转变。热处理后的组织由磷在面心立方镍中固溶体和 Ni_3P 组成。Ni_3P 是四方晶系，由于它是从过饱和固溶体中加热析出，颗粒细小而分散，增加了镀层塑性变形滑移的阻力，合金发生沉淀硬化现象，镀层强化而使硬度明显上升。

3 物理性质

3.1 密度

镍的密度 20℃时为 8.91 g/cm³，从瓦特浴中镀出的镍层密度与纯镍类似，为 8.89～8.91 g/cm³。化学镀 Ni-P 的密度因轻原子磷的加入而下降，在 7.85～8.50 g/cm³，受磷量控制。如含 1%～4%P 为 8.5 g/cm³、7%～9%P 为8.1 g/cm³，10%～12%P 则下降为 7.9 g/cm³。Ni-B 密度也是如此，含 1%～3%B 为 8.6 g/cm³、4%～5%B 为 8.5 g/cm³，7%B 则下降到 7.8 g/cm³。镀层密度变化的原因不完全是溶质原子质量的不同，还与合金化时点阵参数发生变化有关。P 或 B 溶于 Ni 形成过饱和固溶体增大了 Ni 原子之间的空间。一般晶体材料比非晶材料致密，也造成 P、B 量高时密度下降。图 8.3-1 是 Ni-P、Ni-B 合金密度与 P、B 量的关系，均呈线性，且 Ni-P 密度比 Ni-B 大。一般讲镀层热处理后密度略有增加。

3.2 热学性质

热胀系数是用来表示金属尺寸随温度的变化规律，一般是指线胀系数。化学镀 Ni-P（8%～9%）的热胀系数在 0～100℃范围内为 13 μm/（m·℃）。Ni-B 在 21.7～100℃范围内为 12.1 μm/（m·℃），热处理后降低为10.8 μm/（m·℃）。电镀镍在 20～100℃范围内为 12.3～13.6 μm（m·℃）。镀层加热发生晶化、析出金属间化合物及体积的变化均可从热胀系数反映出来。如 Ni-P（11%～12%）层从镀态加热到 300℃，降低至室温的收缩率为 0.11%，如再次加热冷却则只收缩 0.013%，说明加热后镀层组织的稳定性增加。

热传导系数（比热导）可以从电导率计算。化学镀镍的热导率比电镀镍低，在 4.396～5.652 W/（m·K）范围。肼浴镀层为 0.16、电镀镍层为 58.608 W/（m·K）。熔炼纯镍（99.94%）100℃时为 82.872 W/（m·K）。化学镀 Ni-P 层的



热导率与P量有关，磷量高热导率低。迄今为止尚未见到有关Ni-B镀层的热导率数据。

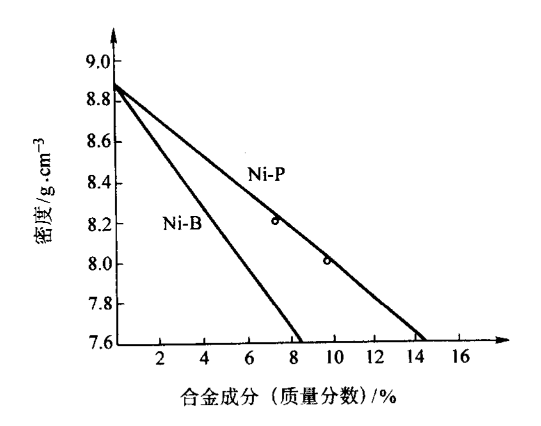


图8.3-1　Ni-P、Ni-B合金成分与密度关系

3.3　电学性质

由于镀层是很薄的一层金属，测定比电阻困难，故报导不多。1956年测出从酸浴镀得的Ni-P（6%～7%）比电阻为52～68 μΩ·cm，碱浴镀层只有28～34 μΩ·cm，纯镍镀层的比电阻小，仅为6.05 μΩ·cm。镀层比电阻的大小与镀浴的组成、温度、pH值、尤其是磷量关系密切，随着磷量增加逐渐转变为非晶态结构后比电阻增大。如用丁二酸或醋酸钠镀浴得到镀层的比电阻分别是80.4 μΩ·cm和61 μΩ·cm。

热处理明显影响着比电阻值，如上述酸浴镀层在600℃加热后比电阻下降到20 μΩ·cm。有人测定含5%～15%P镀层在50～500℃范围内加热时比电阻的变化规律，发现在150℃温度下加热比电阻下降最多，但仅用镀层组织结构的变化对此不能予以圆满解释，而吸附氢的释出应该是一个重要原因。280～350℃加热比电阻又一次下降是相变析出Ni_3P所致。表8.3-1为磷量、热处理与比电阻的关系。

表8.3-1　磷量、热处理与比电阻　μΩ·cm

质量分数/%	镀态	400℃/h
0	6.5～9.5	～
1～3	20～30	～
5～7	50～70	30
8～9	70～90	～
11	105	50
13	110	～

Ni-B的比电阻小于Ni-P，也与B量有关，如1%～3%B镀层为5～13 μΩ·cm、5%B为90 μΩ·cm。加热到270～280℃因析出Ni_3B使比电阻下降。

以导电率计则正好相反，化学镀镍比电镀镍小，热处理后上升，580～600℃达最大值。化学镀镍导电率为22.2～14.7×10³/Ω·cm、电镀镍为13.7×10⁴/Ω·cm。

以化学镀镍层代替金属基材应用在电接触中，接触电阻这种性能非常重要。所谓接触电阻是指两种导体间物理接触时产生的电阻，可以用三针或四针接触法测定，但其精度远不如比电阻。有关化学镀镍层表面接触电阻的报导不多，其测定结果受体系、配合面、镀层硬度及接触压力等外界条件影响。据报导Ni-10%P镀层的接触电阻为30 mΩ，Ni-7%B镀层为15 mΩ，如在EN层上覆盖一薄层金或锡形成的复合层，其接触电阻下降为5 mΩ甚至1 mΩ。

3.4　磁学性质

化学镀Ni-P合金的磁性能决定于磷含量和热处理制度，也就是其结构属性——晶态或者非晶态。P≥8%（质量分数）的非晶态镀层是非磁性的，含5%～6%P的镀层有很弱的铁磁性，只有P≤3%（质量分数）的镀层才具有铁磁性，但磁性仍比电镀镍小。Ni-5%B镀层也有很弱的铁磁性。Ni-P层在热处理后发生晶化使原子排列整齐并析出Ni_3P等化合物而使磁性能得以改善。镀层的磁性能与镀浴尤其浴中络合剂的类型关系密切。

从某酸浴得到的镀层在镀态呈非磁性，400℃处理1 h后其矫顽力H_c = 140 Oe、剩磁B_r = 0.085T、最大磁感应强度B_m = 0.15～0.17T，而从碱浴得到的镀层同样条件处理后H_c = 140 Oe(未处理时H_c = 4.1 Oe)、B_r = 0.3～0.33T、B_m = 0.34～0.37T（未处理B_r = 0.004 5T、B_m = 0.014T），可见热处理后明显提高镀层的磁性能。电镀镍层的H_c = 40～120 Oe、B_r = 0.02～0.45T、B_m = 0.7T。

4　力学性质

化学镀镍是脆性镀层，其力学性能与玻璃类似，抗张强度高，但弹性模量与伸长率低。Ni-P合金强度好、韧性差的根本原因在于它的非晶或微晶结构阻碍塑性变形，在发生弹性变形后随即断裂。因施镀工艺及试验方法均影响测定结果，故参考文献上的数据有时彼此相去甚远，表8.3-2所示是不同磷含量镀层的力学性能，仅供参考。

从表8.3-2的数据可见Ni-P合金镀层无论磷量高低，均属脆性涂层。实验发现含磷5.5%（质量分数）镀层的韧性最好。尽管镀层的延展性很差，但薄薄的镀层在一定程度弯曲时不致断裂。通常伸长率随硬度增加而降低，故400℃处理后伸长率最小。有认为化学镀镍层的伸长率与其含氢量有关，把镀态样品充氢，发现伸长率随充氢的时间延长而急剧下降。热处理后抗拉强度一般有所上升，如200℃处理15 min抗拉强度从450 MPa增加到550 MPa，但达到最高硬度后强度会减小。弹性模量随热处理温度增高也上升，达到117～186 GPa后不再变化。Ni-5%B镀层的弹性模量镀态为120 GPa，200℃处理变化不大，但400℃处理1 h增加为174 GPa。

表8.3-2　化学镀Ni-P的力学性能（酸浴）

P（质量分数）/%	弹性模量		抗拉强度		伸长率/%
	/GPa	/Msi	/MPa	/ksi	
1～3	50～60	7.1～7.4	150～200	21～29	<1
5～7	62～66	8.9～9.4	420～700	60～100	<1
7～9	50～60	7.1～8.6	800～1 100	114～157	1
10～12	50～70	7.1	650～900	93～129	1

5　均镀能力

化学镀是利用还原剂以化学反应的方式在工件表面得到镀层，不存在电镀中由于工件几何形状复杂而造成的电力线分布不均、均镀（分散）能力和深镀（覆盖）能力不足等问题。无论有深孔、槽或形状复杂的工件均可获得厚度均匀的镀层。均镀能力好是化学镀工艺最大的特点及优势，这是其所以应用广泛的原因之一。图8.3-2所示是用电镀法与化学镀法施镀齿轮时二者均镀能力的对比，化学镀无论在什么地方厚度基本相同，但电镀工艺在深凹部分的镀层就很薄。

要化学镀层厚度均匀必须保证在施镀过程中工件表面各部分的沉积速度基本相同。镀速与温度、pH值及镀液组成



等因素有关，而这些因素要完全控制一致又很困难，因此实际上镀层厚度也不可能完全均匀。据统计波动范围一般在±2%，最大达±5%。搅拌在得到均匀镀层中起着重要的作用。

化学镀　　　　电镀



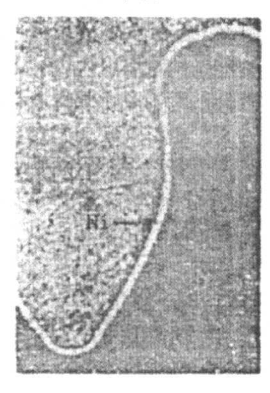




图 8.3-2　化学镀与电镀层的均匀度

（样品是齿长约9 mm、齿间距离为1 mm的齿轮）

6　结合力及内应力

镀层与基体的结合力是镀层一项十分重要的工艺性质，也是衡量镀件质量的重要指标之一。结合力的测定方法虽然很多，但定量测定还是比较困难的，通常都是一些定性或半定量的方法，如弯曲试验、热震试验及冲孔试验等。一般讲化学镀镍的结合力是良好的，如软钢上为210~420 MPa、不锈钢上为160~200 MPa、Al上为100~250 MPa。Ni-P镀层结合力通常比Ni-B层好。影响化学镀结合力的因素如下所述。

6.1　基材

结合力与基材性质密切相关，在金属上镀是金属-金属的键合，而非金属表面上则是机械咬合。碳钢上镀并不进行热处理其结合力也很好，不锈钢上镀较差，但工业统计镀层鼓泡也只有1%~2%。Fe、Cu合金表面的结合力约350~450 MPa，钢表面镀为210~350 MPa、轻金属Al、Ti表面镀结合力较差。基材与镀层的膨胀系数差异也会影响结合力。

6.2　前处理

镀层金属的生长首先是基材原子排列的继续，要结合力好基材必须是完全清洁的，所以镀前的脱脂、活化工序是影响结合力最重要的因素。必须根据基材性质选择前处理工艺和认真对待。如前处理不当，会使局部或整体表面不起镀，即使起镀结合力也不佳。

工件表面粗糙度也是影响结合力的敏感因素，表面粗糙度过低——如抛光表面上的结合力并不好。人们早就从实践中总结出镀件表面事先经过细喷砂处理，除了使表面处于压应力状态外就是使之具有一定的粗糙度，便于镀层与粗糙面机械咬合而增加结合力。

6.3　施镀工艺

酸浴比碱浴得到镀层的结合力高，前者约为415 MPa、后者只有约219 MPa。镀液组成、pH值及温度等也影响结合力。温度或pH值在施镀过程中产生的波动，产生不同磷量的层状组织，将降低结合力，严重时有层间剥落现象。

6.4　热处理

把碳钢、不锈钢、铜及铝合金基材上的化学镀镍层适当进行热处理能提高镀层的结合力。热处理温度高达700℃时虽然镀层硬度下降，但基材与镀层界面间出现了薄薄一层扩散层，这可以改善结合力。不锈钢上的镀层在25 t试验机上，弯曲未热处理过的试片，发现当弯曲到90°时就在弯曲边沿产生开裂甚至剥落，但热处理后弯曲到180°也只在棱角处出现微裂纹。高温处理因影响基材性能者应慎用。

镀层中残余应力对其性能影响很大，张应力会导致镀层开裂、起皮甚至剥落，这样会大大地降低镀层的结合力，有时还会增加孔隙率。但适当的压应力却是人们所希望的，它有助于提高镀层的结合力。化学镀镍层应力的报导不多，测定方法也不够完善，应力产生原因也各说不一，经分析是氢或杂质引起的。

化学镀镍应力可分为外在应力和内在应力两类，前者是因镀层与基材热膨胀系数的不同而产生的。在90℃浴温下施镀后的镀层冷却到室温后因与基材的收缩率不同，在不影响结合力前提下，热膨胀系数大的材质部分为张应力、另一部分则为压应力。Ni-P层从90℃冷却到室温，它的收缩率约0.1%，黄铜或铝基材因其热膨胀系数大于Ni-P层则为张应力，镀层表现为压应力。反之，膨胀系数较小的基材如Ti、Be则使镀层表现为张应力。

化学镀镍内应力影响因素如下：

1）磷量　Ni原子直径比P原子大，当P原子挤进Ni形成置换型晶格时，因晶格收缩而产生张应力，但当P量增加晶格排列打乱后张应力会减小。所以镀层中磷量增加压应力上升、张应力下降。

2）镀液组成及工艺参数　这是一种综合影响，不仅镀液组成、pH值或温度会导致镀层内应力的变化，而且镀液的循环周期也有关系，使用时间越长应力越大。pH值是敏感因素，而温度的影响较小。在酸浴中pH高镀层为张应力、pH低则逐渐转变为压应力。

电镀中的添加剂能改善镀层的应力状态，实验证明用于化学镀也同样有效。

3）热处理　由于热处理会引起镀层组织结构的变化而必然影响到应力状态，且与基材有关。热处理一般使张应力加大。原因与Ni_3P析出、体积收缩有关。故镀层热处理与否、时间长短、温度高低均应认真全面的考虑。

7　硬度与热处理

硬度是指材料对外力引起表面局部变形的抵抗强度，镀层硬度一般都用显微硬度计进行测定。

化学镀镍层的硬度比电镀镍甚至硬镍高得多，前者3 000~6 000HV，低磷镀层最高达7 000HV，而电镀镍才1 600~1 800 HV。几种镀浴施镀所得镍的镀层硬度见表8.3-3所示。

表 8.3-3　几种镀镍层硬度（镀态）

镀浴	硬度 HV
瓦特浴电镀	1 500~2 000
硫酸浴电镀	1 800~1 900
氯化物浴电镀	2 300~2 600
硬镍浴电镀	3 800~4 800
化学镀 Ni-P（Kanigen浴）	5 000~6 000
化学镀 Ni-P（Durni浴）	6 000~6 500
化学镀 Ni-B（Nibodur浴）	6 000~7 000

镀层硬度除与镀浴有关外，还与磷、硼量有关（见图8.3-3）。有时测得的镀层硬度不均匀，分析原因为磷含量不同，即所谓带状组织所致。含1%~3%P量的低磷镀层在镀态条件下硬度远大于中、高磷镀层，热处理后硬度更加提



高，但硬铬的硬度反而降低，所以低磷镀层能很好地代替硬铬镀层。

对镀层硬度影响最大的因素是热处理。处理温度及保温时间与硬度关系的报导较多，使用时可根据工况条件及使用目的进行选择。图 8.3-4 所示为各种磷含量的镀层热处理温度与硬度曲线，开始阶段硬度随热处理温度增加而上升，400℃左右达最高值，以后便随着温度提高硬度反而降低，400 ~ 800℃范围内硬度几乎呈线性下降。图中所示磷量不同的曲线即代表不同的施镀工艺，低磷镀层达到最大硬度的热处理温度较低。

热处理后镀层硬度增加原因是弥散 Ni_3P 硬粒子的析出，开始是连续地分布在镍固溶体中，形成一种两相合金。但热处理温度过高（> 400℃）或时间延长，弥散分布的 Ni_3P 颗粒聚集长大，原来均分散的大量弥散小颗粒逐渐被数量少、间距大的粗颗粒代替，从而造成镀层硬度下降（见图 8.3-4）。镀层中磷量高热处理后析出的 Ni_3P 粒子量也多，使镀层硬度提高幅度大。如含 6%P 的镀层热处理后析出 35% Ni_3P，硬度最高为 HV750 ~ 800、含 8%P 的镀层析出 57% Ni_3P，最高硬度为 HV900 ~ 1 000，11%P 的镀层热处理后因形成低熔点共晶很脆，不能工业应用。如果磷含量高达 15%则得到 100%Ni_3P。为了照顾硬度和适当的化学稳定性，工业上多采用 6% ~ 9%P 量的镀层。低磷和高磷镀层只用在一些特定的工况条件。

Ni-B 非晶态镀层比 Ni-P 层的晶化温度低，在 290 ~ 300℃处理即析出 Ni_3B。

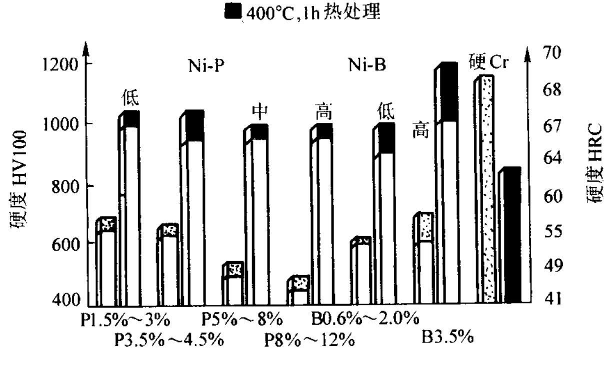


图 8.3-3 镀层硬度与 P、B 含量关系

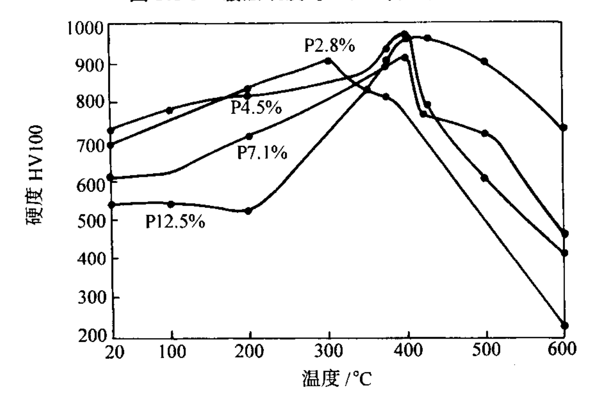


图 8.3-4 镀层硬度与热处理温度关系

（100℃、200℃处理 24 h；300 ~ 600℃处理 20 h）

8 钎焊性能

铁基金属上化学镀 Ni-P 层不能熔融焊接，因高温作业后磷会引起基材产生脆性，但钎焊是可行的。在电子工业中，轻金属元件用化学镀 Ni-P 改善其钎焊性能，如 Al 基金属。大部分元件的焊接除用 Sn-Al 软钎焊料外，还规定用中等活化松香焊剂（RMA），先把元件预热到 100 ~ 110℃，焊接过程只有几秒，既改善了钎焊性能又提高了焊接速度。有些交流电动机的散热片用铝制造，镀上 7 ~ 8 μmNi-P 就可以改善钎焊性能，使 Al 散热片与硅晶体管连结良好。Al 散热片甚至可以代替铜或钢制品。陶瓷上的化学镀 Ni-P 层也可以用软焊料来钎焊。

Ni-B 镀层的钎焊性能优于 Ni-P，260℃下在焊料中浸渍几分钟就有良好润湿性。存放时间长的 Ni-B 层因表面活性低只需用松香或酸活化后就容易焊接了。由于 Ni-B 层与镀金层的焊接性能相近，能代替镀金用于电子行业中，但 Ni-P 镀层的效果并不理想。

9 腐蚀行为

化学镀镍技术能广为应用的原因之一是镀层具有优越的耐蚀性能，它是阴极性涂层，所以镀层厚度及完整性是保护基材效果好坏的关键，否则反而加速基材的腐蚀，这点必须充分予以重视。表 8.3-4 是镀层厚度与耐蚀性关系，可见作为耐蚀镀层厚度一般以 30 μm 左右为宜。

表 8.3-4 钢上镀 Ni-P11%层的厚度与耐蚀性

（盐雾试验二周）

镀层厚/μm	0	4	6	11	21	30
表面锈斑（级）①	7	2	1	1	1	0
增重/$g\cdot m^{-2}$	99.0	0.9	0.2	0.1	0.1	<0.1

① 表面锈斑分级：1—1%表面为锈斑覆盖；
2—1% ~ 5%表面为锈斑覆盖；
7—80% ~ 100%表面为锈斑覆盖。

Ni-P 镀层耐蚀性能与磷量密切相关，高磷镀层耐蚀性能优越源于它的非晶态结构。均匀的非晶态 Ni-P 固溶体组织中不存在晶界、位错、孪晶或其他缺陷。另外，非晶态镀层表面钝化膜性质也因为基体的特征，其组织也是高度均匀的非晶结构，无位错、层错等缺陷，韧性也好，不容易发生机械损伤。与晶态合金对比，非晶态合金钝化膜形成速度快，破损后能立即修复而具有良好的保护性。

研究发现 Ni-P 合金在酸性介质中形成的钝化膜是磷化物膜，其保护能力比纯镍钝化膜强。例如，Ni-P 合金在稀盐酸中腐蚀，磷量低时磷促进镍的活性溶解。P 小于 8%的镀层表面有黑灰色的腐蚀产物，用俄歇电子谱仪测定表面一定深度处发现 Ni、P 及 O 三种元素，光电子能谱仪进一步证实它是镍的磷酸盐膜。但 P 大于 8%的高磷镀层腐蚀后表面呈灰白色，一般尚能保持光洁，俄歇电子谱仪观测到约 1 nm（10 Å）深处有 Ni、O，是氧化镍层，依次在 2 nm（20 Å）处是 Ni、P 及 O 共存，是磷酸盐层，内层则为富 P 的 Ni、P 层，P 量约占 20%质量分数，大体对应 Ni_2P。

非晶 Ni-P 层表面形成的磷化物膜阻挡了腐蚀继续进行而提高了它的耐蚀性，但这层磷化物膜易被氧化性酸如 HNO_3 溶解，所以 Ni-P 层不耐氧化性介质的腐蚀。从以上讨论不难理解镀层中磷量分布不均除了形成微电池加速腐蚀外，对磷化物钝化膜的均匀性也会产生影响，以至减小膜的保护性。

化学镀镍的抗变色能力远优于电沉积的金属层。高磷不含硫和重金属的镀层能在空气中色泽保持长期不变。Ni-B 镀层的抗变色能力较差，可用 CrO_3 后处理加以改善。抗变色能力也就是耐蚀性的反映，因此 HNO_3 试验能迅速做出判断，如用 1:1HNO_3 浸泡，小于 20 s 出现黑色膜则表明该镀层的抗变色能力不佳。



9.1 电偶腐蚀

已知化学镀镍是阴极性涂层，在腐蚀原电池中是阴极而被保护。镀层或基材在腐蚀过程中的极性按它们在该腐蚀介质中的电位高低来决定，电位高者是阴极，反之，电位低者是阳极而被腐蚀。表 8.3-5 的数据说明未形成电偶腐蚀前钢的年腐蚀率只有 25 μm/a，Ni-P 层与之连结形成宏观电池后，发生电偶腐蚀，因后者是阴极使钢的腐蚀率增加一倍以上。这个例子也说明了镀层完整性的重要意义。

表 8.3-5　Ni-P 层在 3.5%NaCl 溶液中电偶腐蚀速率

样品	腐蚀电位 (Ag/AgCl)/mV	腐蚀速率/μm·a⁻¹ 未接通	接通
钢	-634 ~ -635	250	690
Ni-9%P	-209 ~ -218	5	0
钢	-639 ~ -640	250	660
Ni-11.5%P	-201 ~ -203	2	0

9.2 镀层中磷含量及热处理与耐蚀性的关系

表 8.3-6 所示是用浸泡法得到的磷量与镀层腐蚀速率的关系。在酸性介质中只有高磷层显示出优异的耐蚀性，若磷量不足（P4.5%）反而促进 Ni 的活性熔解，时间长还会演变成灾难性腐蚀。

表 8.3-7 所示为镀层热处理与耐蚀性的关系，可见热处理后其耐蚀性能均有不同程度的降低。值得注意的是盐雾试验结果还表明在达到某一最大腐蚀速率以后（250℃4 h，400℃1 h），耐蚀性能又有所回升。

表 8.3-6　P 量与 Ni-P 镀层的腐蚀速率①

mg·（dm²·h）⁻¹

P(质量分数)/%	时间/h 40	62	86	108	132	156	178
0	33.7	33.7	33.8	34.1	34.3	35.9	35.4
4.5	70.2	71.4	72.4	73.4	74.6	304.1	325.6
9.5	0.57	0.50	0.46	0.39	0.33	0.31	0.29
13.0	0.27	0.19	0.17	0.16	0.15	0.14	0.14

① 1 mol/L HCl，30℃，40 ~ 178 h。

表 8.3-7　热处理与 Ni-10%P 镀层腐蚀性能关系
盐雾试验第一个锈斑出现的时间　　h

热处理制度	镀态	250℃ 4 h	400℃ 1 h	400℃ 4 h	500℃ 1 h	500℃ 4 h	600℃ 1 h	600℃ 4 h
中性盐雾	192	24	24	48	48	72	144	244
10%NaCl	192	6	6	48	6	6	72	96

热处理对镀层耐蚀性能的影响可解释如下：Ni-P 合金在热处理后析出金属间相 Ni_3P 在腐蚀原电池中是阴极，Ni 固溶体是阳极，所以 Ni_3P 的析出及其面积增大均加速了镀层的腐蚀。另外，热处理过程中镀层体积收缩 4% ~ 6%，容易出现裂纹暴露出基体也会增加腐蚀。由此可见，高硬度和高耐蚀性镀层是不可兼得的。随着热处理温度的增加或时间延长耐蚀性能有所回升，原因是 Ni_3P 弥散粒子逐渐长大聚集、阴极相面积减小。如果在较低温度短时间内处理，镀层尚未晶化，也未析出 Ni_3P 则对耐蚀性影响不大。

以上着重讨论中、高磷层在酸性介质中腐蚀的行为，值得注意的是在碱性介质中低磷层具有优异的耐蚀性，且在热、浓 NaOH 介质中表现尤其突出，20 世纪 80 年代末期低磷层在制碱工业中得到应用，经济效益颇丰。

9.3 镀浴与耐蚀性

化学镀镍层的性能，尤其是耐蚀性与镀浴关系十分密切，镀浴组成中络合剂与稳定剂的影响有时比镀层磷含量的影响还大，络合剂与耐蚀性关系在碱性镀浴中表现尤其敏感，值得注意。

首先是浴中主盐种类的影响，实验表明硫酸盐与氨基磺酸盐浴得到镀层的耐蚀性基本相同，但用氯化镍作主盐，由于存在 Cl^-，镀层的耐蚀性能明显恶化，故一般不采用。

浴中络合剂对镀层耐蚀性影响在用单元络合剂时，耐盐雾性能好坏的顺序大体与络合剂对沉积速度的影响相反，即沉积速度快的络合剂体系所得镀层的耐蚀性较差。在结构相同的多配位原子络合剂分子中，用氨基、羟基来取代 α 碳原子上的氢原子得到的产物来组成镀浴所得镀层的耐蚀性最好。例如 α-氨基丙酸[$CH_3CH(NH_2)COOH$]浴的沉积速度为 7.7 μm/h、耐中性盐雾试验达 300 h，而 β-氨基丙酸[$NH_2CN_2CH_2COOH$] 浴的沉积速度为 10.3 μm/h，中性盐雾试验只有 12 h。盐雾试验结果可反映出镀层孔隙率的大小，沉积速度快孔隙率大、耐蚀性也差。用氨基或羟基取代脂肪酸形成的络合剂、羟基醋酸（乙醇酸）浴镀层的耐盐雾试验结果优于氨基醋酸（甘氨酸），但 α-氨基丙酸（丙胺酸）浴镀层耐蚀性却优于 α-羟基丙酸（乳酸），由此可见是 α 碳原子上氢原子被甲基取代后产物在起作用。试验表明用复合络合剂有利于提高镀层的耐蚀性。

镀浴中稳定剂虽然加入量极微，但对镀层耐蚀性能有着明显影响，重金属离子尤甚，因此有人认为高耐蚀镀液中不宜用稳定剂。稳定剂在施镀过程中迅速消耗，在镀件边沿及棱角部位吸附富集，使镀层表面组分不均匀性增加而降低了耐蚀能力。最近有许多参考文献报导稳定剂与镀层耐蚀性的关系。如用 I^-、IO_3^- 及 $S_2O_3^{2-}$ 做稳定剂得到的镀层 HNO_3 试验可在 60 s 内不变色，但用 2-巯基苯并噻唑、硒、MoO_4^{2-} 则有一个黑点或边缘变黑，Pb^{2+} 则全变黑。用有机硫化物做稳定剂得到的镀层在 29℃、85% 湿度的含 Cl^- 介质中暴露 2 000 h不出点蚀，但用二价硫化物做稳定剂在相同条件下就出现蚀坑。研究发现用硫的衍生物和重金属离子如 Pb^{2+} 做稳定剂得到镀层的结构及耐蚀性能迥然两样。

表 8.3-8 是用不同稳定剂镀浴得到的中、高磷化学镀镍的腐蚀速率，也说明重金属离子降低镀层耐蚀性，有机物效果较好。

表 8.3-8　稳定剂对 Ni-P 镀层腐蚀速率影响

μm·a⁻¹

P（质量分数）/%	稳定剂	饱和 CO_2 的 3.5% NaCl 溶液，95℃	10%HCl，室温
10.2	有机物	5	15
11.8	有机物	7	20
8.3	Cd^{2+}	24	360
10.3	Pb^{2+}	15	660
8.0	S	15	200
10.4	$Pb^{2+}+Cd^{2+}$	11	380

镀浴与耐蚀性关系最后还需提到一点是它使用的循环周期，周期长有利于降低成本，但往往降低了镀层的性能，尤其是耐蚀性。镀液中逐渐聚集的 SO_4^{2-}、PO_3^{3-} 等阴离子会增加镀层的张应力，从而明显提高了腐蚀敏感性，如降低破裂电位、增大腐蚀电流。

9.4 孔隙率

阴极性镀层的孔隙率是一个很重要的质量指标，它不仅关系到镀层耐蚀性，还与其密度、韧性有关，化学镀镍耐蚀



性好的原因之一就是它的低孔隙率。镀层愈厚孔隙率愈小，与相同厚度的电镀镍层比化学镀镍孔隙率要低得多。实验测得15 μm厚的电镀镍、12 μm厚的电镀铜层的孔隙率只相当于7 μm厚的化学镀镍层。化学镀镍孔隙率低的原因与其致密的非晶或微晶结构有关。一般的酸浴镀层厚度到15 μm则基本无孔（基材为粗糙度 $R_a > 0.63 \sim 1.25$ μm的45钢、镀层含磷8.3%、贴纸法检测小于1点/cm²、小于2点/8 cm²）。

化学镀镍层最常见的是针孔形状的气孔，为了防止，除了加表面活性剂外只有加强溶液的流动或工件与镀液间的相对运动来给予解决。镀件上部的落尘面出现的圆孔是细小悬浮粒子造成的。砂眼指的是一直连通的基材的深孔，它与气孔的区别在于其具有不对称性，也不拖尾，产生原因是基材表面不合格（含有夹杂物也会引起镀层出现孔洞），还可能为光亮的化学镀层放大。另外一些颗粒状的瘤状物，周围有砂眼而误认为孔洞，其实是沉速快或其他固体粒子造成的。

镀层表面孔隙率与以下因素有关：

1）施镀工艺　通常碱浴镀层的孔隙率比酸浴大1~2倍，用肼做还原剂得到的镀层又比用次磷酸盐高。添加剂种类也有影响，镀速快孔隙率增大，施镀过程中的杂质及悬浮物不仅增加表面粗糙度，同时也增加孔隙率。

2）镀件表面粗糙度　镀件表面愈光洁平整其孔隙率愈小。例如某碱浴得到的镀层，基材表面粗糙度 $R_a = 1.0 \sim 2.5$ μm，厚度在8~11 μm时孔隙率为6~7点/cm²，而 $R_a = 0.2 \sim 1.25$ μm，同样厚度孔隙率降到1~2点/cm²。一般基材表面粗糙度 $R_a \geq 0.63 \sim 1.25$ μm镀7~8 μm、$R_a > 5 \sim 10$ μm镀12~15 μm、毛坯必须镀大于25 μm、喷砂表面镀大于30 μm才能得到基本无孔的镀层。厚度相同的镀层如分两次施镀也可以降低孔隙率，如某酸浴一次镀10 μm厚的孔隙率为4~5点/cm²，分两次镀则降低为1.9~2.5点/cm²。

3）热处理有助于降低镀层的孔隙率。

9.5 化学镀镍层的腐蚀速率

为了读者使用方便，从参考文献中收集整理了一批化学镀镍层在各类腐蚀介质及环境中腐蚀速率数据，供大家参考（见表8.3-9~表8.3-17）。

表8.3-9 化学镀Ni-7%~9%P层的腐蚀速率［镀态（Kanigen工艺）］

腐蚀介质	温度	充气否	试验周期/周	腐蚀速率/μm·a⁻¹	腐蚀介质	温度	充气否	试验周期/周	腐蚀速率/μm·a⁻¹
氯丙烯	R	不	24	0.99	柠檬汁　罐装	R	充	4	5.84
溴代乙炔	R	不	3	0	+0.1%苯甲酸钠	R	充	23天	23.1
甲醇	R	不	24	0	45%乳酸	R	不	32	0.23
乙醇	R	不	24	0.16	45%乳酸	R	充	16	20.9
戊醇	R	不	24	0	80%乳酸	R	不	32	0.15
苄醇	R	不	28	0.10	80%乳酸	R	充	16	3.68
甲醛	R	不	16	3.81	啤酒	R	不	16	5.51
丙酮	R	不	16	0.076	葡萄糖	R	不	16	0
苯	R	不	24	0	石蜡	R	不	3	0
甲酚	R	充	16	0.05	5%去垢剂	R	不	4	0.94
原油	R	不	2	0.025	杀虫剂	R	不	3	0.20
石油	R	不	3	0	蒸馏水	R	不	4	0.74
汽油	R	不	4	0.56	去离子水	R	不	12	0.51
石脑油（无味）	R	不	3	0	去离子水	R	充	12	0.51
乙酸戊酯	R	不	24	0.05	去离子水	49℃	不	12	0.30
氯化戊酯	R	不	24	0.33	去离子水	82℃	不	12	微增重
乙酸苄酯	R	不	24	0	氟磷酸	R	不	12天	39.6
磷苯二甲酸二丁酯	R	不	8	0.15	HCl溶液　pH1.5	R	不	4	31.75
75%异戊基辛基正磷酸盐	R	不	3	0	pH1.5	R	充	4	135.1
四氯化碳	R	不	32	0.13	pH2.0	R	不	4	23.6
二硫化碳	R	不	21	0	pH2.0	R	充	12	63.5
二硫化碳+水	R	不	21	0	pH2.5	R	不	4	8.36
熔融联苯	71℃	不	8	0.23	pH3.0	R	不	4	3.56
饱和盐酸苯胺	R	不	16	11.9	pH3.5	R	不	4	1.9
氯化苄	R	不	16	36.5	pH3.5	R	充	4	10.4
25%尿素溶液	R	不	16	1.13	pH4.0	R	不	4	1.37
饱和尿素溶液	R	充	16	1.16	pH4.0	R	充	10	3.27
50%松香胶料	90℃	不	3	1.47	1% H_2SO_4	R	不	4	28.4
浓的松香胶料	90℃	不	3	0.20	5% H_2SO_4	R	不	1	30.2
硬脂酸	70℃	不	4	0.50	H_3BO_3	R	不	8	13.4
油酸	R	不	10	0.30	$5\times10^{-6}Cl_2-H_2O$	R	不	4	0.15
鞣酸溶液	R	不	3	1.22	$10\times10^{-6}Cl_2-H_2O$	R	不	4	0.30
5% CH_3COOH	R	不	4	20.1	72% NaOH	110	不	16	1.75
5% CH_3COOH	R	充	4	151.1	10% NaOH	R	不	4	0
5%柠檬酸	R	不	16	0.84	10% Na_2CO_3	R	不	4	0
5%柠檬酸	R	充	8	1.9	浓 Na_2CO_3	R	不	12	0.25
浓橙汁	R	不	4	0.33	饱和硼砂溶液	R	不	32	3.04

续表 8.3-9

腐蚀介质	温度	充气否	试验周期/周	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	腐蚀介质	温度	充气否	试验周期/周	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$
5% NaCN	R	不	4	13.2	NH_4Cl 饱和的 30% NH_3 溶液	R	不	16	5.8
40% NaHS	R	充	20	微增重	NH_4NO_3 的 NH_3 溶液	R	不	16	7.9
$Na_2S_2O_3$	R	不	4	0	48.5% $CaCl_2$	R	不	32	0.20
30% NH_4OH	R	不	4	58.4	48.5% $CaCl_2$	R	充	32	1.0
NH_4CNS	R	不	20	4.21	饱和 $Al_2(SO_4)_3$	R	不	4	6.48
饱和 $(NH_4)_2SO_4$	R	不	20	1.27	硝酸盐	R	不	16	7.87
5% $(NH_4)_2SO_4$	R	充	8	30.2	硝酸盐蒸气	R	不	16	6.55
饱和 $(NH_4)_2SO_3$	R	不	20	0.41	显影液	R	不	4	0
5% $(NH_4)_3PO_4$	R	不	4	18.0	海波溶液	R	不	4	0

表 8.3-10 750℃处理后化学镀 Ni-P 的腐蚀速率（Kanigen 工艺）

腐蚀介质	温度	充气否	试验周期/周	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	腐蚀介质	温度	充气否	试验周期/周	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$
醋酸 5%	R	充	20	21.5					
10%	R	不	16	4.6	85% H_3PO_4	R	不	28	0.20
10%	R	充	8	28.7	30% NH_4OH	R	不	29	1.57
50%	R	不	20	4.2	30% NH_4OH	R	不	24	4.01
50%	R	充	8	61.0					（部分浸泡）
100%	R	不	20	0.5	63% NH_4NO_3	R	不	28	0.34
100%	R	充	8	25.1	63% NH_4NO_3	R	不	24	2.62
乳酸 45%	R	不	32	0.23	饱和 $(NH_4)_2SO_4$	R	不	20	0.41
45%	R	充	16	20.32	5% $(NH_4)_2SO_4$	R	不	20	2.29
80%	R	不	32	0.15	饱和 NH_3 气的 NH_4NO_3 溶液	R	不	12	0.79
80%	R	充	16	3.68	72% NaOH	115℃	充	24	9.19
盐酸 pH1.5	R	充	8	77.47	48.5% $CaCl_2$	R	不	32	0.025
pH2.0	R	充	8	16.0	48.5% $CaCl_2$	R	充	20	0.28
pH2.5	R	充	12	16.2	硝酸盐	R	不	12	0.79
pH3.0	R	充	12	4.27	硝酸盐蒸气	R	不	16	7.11
pH3.5	R	充	32	2.34	37% 甲醛	R	不	24	0.30
pH4.0	R	充	32	0.38					（部分浸泡）
硫酸 1%	R	充	8	39.37	37% 甲醛	R	不	28	0.18
5%	R	不	16	11.23	啤酒	R	不	4	0.20
5%	R	充	4	43.94	雪梨酒	R	不	32	0.10

表 8.3-11 Ni-10%～11%P 的腐蚀速率（22℃±2℃，敞开容器，75 μm 厚）

介质	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	备注	介质	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	备注	介质	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	备注	介质	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	备注
1% H_2SO_4	19		1% HNO_3	26		15% NH_4HCO_3	11		27% $Al_2(SO_4)_3$	5	pH2.5
82% H_2SO_4	25		25% HNO_3	>2 000		25% NH_4HF_2	17		1.8% $Ca_3(PO_4)_2$	12	pH3.5
98% H_2SO_4	78	用 N_3 去气	1% HCl	21		27% NH_4Cl	8	pH4.5	25% $MgCl_2$	2.5	
98% H_2SO_4	23		18.5% HCl	25	用 N_2 去气	50% NH_4NO_3	11	pH3.6	25% KCl	0.2	
5% H_3PO_4	24		49% HCl	48		38% $(NH_4)_3PO_4$	5		25% $K_3Fe(CN)_6$	2	
85% H_3PO_4	2		4.8% H_3BO_3	19		43% $(NH_4)_2SO_4$	43	pH5.1	48% KF	2	pH7.4
			48% HBF_4	>38		2% NH_4OH	28		24% KNO_3	0.6	pH8.5
						28% NH_4OH	8		10% NaCN	12	pH11.7



续表 8.3-11

介质	腐蚀速率/μm·a⁻¹	备注	介质	腐蚀速率/μm·a⁻¹	备注	介质	腐蚀速率/μm·a⁻¹	备注	介质	腐蚀速率/μm·a⁻¹	备注
10% $NaClO$	0.4	pH11.9	21% $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	18	pH2.6	5%石炭酸	11	95℃	85%乳酸	0.6	
42% $NaNO_3$	4	pH8.0	36% $Pb(NO_3)_2$	0.4		99.9%石炭酸	0	95℃	10%苹果酸	17	
2% As_2O_3	6	pH6.3	72% $NiCl_2$	1		1%柠檬酸	17		50%苹果酸	3	
62% CrO_3	35		81% $ZnCl_2$	9		50%柠檬酸	7		10%草酸	11	
43% $CuCl_2$	>1 600		50% $ZnSO_4$	3	pH4.8	88%甲酸	13		1.4%苦味酸	14	
17% $CuSO_4$	21		1%醋酸	19		5%乳酸	14		50%鞣酸	0.9	
14% $FeCl_3$	>1 500		冰醋酸	0.8							

表 8.3-12　Ni-10%～12%P 层耐蚀性（ASTM 标准测定）

介质	温度/℃	腐蚀速率/μm·a⁻¹	介质	温度/℃	腐蚀速率/μm·a⁻¹
10% H_2SO_4	R/70	34～48	25% NH_4Cl	R	17
10% HCl	30	22	5% $FeCl_3$	R	>1 000
99% CH_3COOH	R	1	10% $CuSO_4$	R	82
40%乳酸	R	3	40% $(NH_4)_2SO_4$	R	4
40% $NaOH$	90	1.2	50% NH_4NO_3	R	10
20% $K_2Cr_2O_7$	沸	1	有机胺	R/90	2/6
3.5% $NaCl$	沸	3	海洋大气（大连）	6～7月	3
3.5% $NaCl + CO_2$（饱和）	95	5	城市大气（兰州）	全年	1
3.5% $NaCl + CO_2 + H_2S$（均饱和）	95	0			

表 8.3-13　镀态 Ni-10%P 镀层与不锈钢耐蚀性对比　mm·a⁻¹

介质	温度/℃	Ni-P	Cr18Ni9 钢	介质	温度/℃	Ni-P	Cr18Ni9 钢
2 mol/L HCl	30	0.0385	>1.5	20% $NaOH$	沸	<0.001	>1.5
2 mol/L HCl	50	0.253	>1.5	42% $NaOH$	沸	<0.048	>1.5
37% HCl	30	0.0407	>1.5	3% $NaCl$	沸	0.00286	0.05～0.5P③.S
37% HCl	50	1.001	>1.5	20% $MgCl_2$	沸	<0.001	>1.5P.S
10% H_2SO_4	30	0.0402	>1.5G①	20% NH_4Cl	沸	0.0874	0.5～1.5P.S
10% H_2SO_4	60	0.185	>1.5G	10% $ZnCl_2$	沸	0.0027	0.5～1.5P.S
53% H_3PO_4	60	0.0632	>1.5	7% NaF	沸	<0.001	>1.5P.S
85% H_3PO_4	60	0.136	>1.5	20% NH_4HF_2	60	0.0415	P
20% HF	60	0.0576	>1.5G.S②	10% NH_4Br	60	0.138	P.S
40% HF	30	0.0141	>1.5G.S	20% KI	沸	0.0222	0.05～0.5
40% HF	60	0.266	>1.5G.S	30% $NaClO$	50	<0.001	>1.5P.G
16% HNO_3	30	72.45	<0.05	20% $NaClO_4$	沸	<0.001	0.05～0.5
35% $H_2C_2O_4$	沸	0.0365	>1.5G	20% Na_3PO_4	沸	<0.001	<0.05S
99% CH_3COOH	沸	0.0779	>1.5	20% $NaCNS$	沸	<0.001	<0.05
50%柠檬酸	60	0.0350	0.05～0.5G	20% $K_2Cr_2O_7$	沸	<0.001	0.005～0.5

① G—晶间腐蚀。
② S—应力腐蚀。
③ P—点蚀。

表 8.3-14　Ni-12%P 镀层在食品中的腐蚀速率

腐蚀介质	pH 值	试验时间/h	腐蚀速率/μm·a⁻¹	腐蚀介质	pH 值	试验时间/h	腐蚀速率/μm·a⁻¹
菠萝罐头	—	1 681	0.3	苹果汁	3.1	1 702	1.2
玉米罐头	6.2	1 702	0.7	豆汤	—	1 702	0.7
梨罐头	3.5	1 681	0.2	蘑菇汤	—	1 702	0.3
豌豆罐头	6.1	1 702	0.2	蘑菇	—	1 681	0.6
土豆罐头	5.8	1 681	1.9	蔬菜汤	—	1 702	1.2
				鸡肉汤（95℃）	6.0	312/502	1.0



续表 8.3-14

腐蚀介质	pH 值	试验时间/h	腐蚀速率/μm·a⁻¹	腐蚀介质	pH 值	试验时间/h	腐蚀速率/μm·a⁻¹
洋李汁	—	1702	1.0	蛋黄酱	3.7	1681	0.2
野樱果汁	—	1702	0.5	糖蜜	—	1702	0.2
西红柿（炖）	4.2	1681	0.5	牛奶（2℃）	6.4	1248/1633	0.04
西红柿汁	4.2	1321/1336	0.5	蔬菜油	—	1729	—
西红柿汤	—	1702	0.5	淡白色奶酪（2℃）	—	1248/1633	0.4
西红柿汤（95℃）	—	502	6.1	炖牛肉	—	1681	0.6
葡萄柚汁	4.0	1702	1.8	甜菜片	5.2	1681	1.8
柠檬汁	2.3	1702	1.0	糖蜜酒	5.8	3910	0.2
柠檬水	—	1702	11.4	豆油沙丁鱼	—	1681	—
V8 汁	4.0	1702	1.8	酸泡菜	3.5	1681	4.4
奶油（2℃）	—	1248/1633	0.6	巧克力布丁（棕色）	—	1681	—
沙拉作料（混合配料）	—	1729	1.0	苏格兰威士忌	5.3	3910	1.8
蛋（2℃）	8.3	1248/1633	0.2	猪肉豆	5.5	1681	0.3
花生油	—	1702	0.1	舍利酒	3.8	3910	6.4
醋	2.9	1729	7.0	西班牙橄榄	3.7	1702	0.3
杜松酒	7.5	3910	0.02	茶（95℃）	2.6	312/554	9.0
咖啡	5.3	1729	9.9	茶	2.6	1729	4.2
咖啡（95℃）	4.8	312/554	4.7	热带潘趣酒	—	1702	1.3
加拿大威士忌	5.2	3910	1.6	伏特加	8.2	3910	0.2
人造奶油（2℃）	—	1633	—	熟洋葱	—	1702	0.8

表 8.3-15　Ni-10%～11%P 镀层在不同 pH 值去离子水中腐蚀速率（室温）　μm·a⁻¹

pH 值	腐蚀速率	pH 值	腐蚀速率
1.5	21	7.0	1.5
2.0	20	8.1	1.0
3.0	15	9.0	1.5
4.0	2	10.0	0.8
5.1	1.5	11.0	0
6.3	1.3	12.0	0

表 8.3-16　Ni-10%～11%P 镀层在油田盐水中腐蚀速率（95℃）　μm·a⁻¹

介质		碳钢	Ni-P	介质	碳钢	Ni-P	介质	碳钢	Ni-P
盐浓度/%	CO_2/mg·L⁻¹			H_2S/mg·L⁻¹			CO_2/H_2S/mg·L⁻¹		
0	1200	180	5	2900	260	0	800/1000	190	0
0.5	1100	190	5	1800	130	0	600/700	230	0
3.5	900	290	5	1600	250	0	500/600	490	0
10	500	350	8	1 200	230	0	300/500	750	0

表 8.3-17　钢上 Ni-B 镀层耐蚀性

介　质	镀态				200℃处理 2 h			
	温度/℃	试验周期/天	腐蚀速率/μm·a⁻¹	级别	温度/℃	试验周期/天	腐蚀速率/μm·a⁻¹	级别
纯丙酮	20	56	无	B_0[①]	20	56	无	B_0
20%乙醇	20	56	0.08	B_0	20	56	0.12	B_0
乙二醇	20	84	0.2	B_0	20	84	0.2	B_0
无硫苯	20	56	无	B_0	20	56	无	B_0



续表 8.3-17

介质	镀态				200℃处理 2 h			
	温度/℃	试验周期/天	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	级别	温度/℃	试验周期/天	腐蚀速率/$\mu m \cdot a^{-1}$	级别
氯仿	20	56	无	B_0	20	56	无	B_0
醋酸丁酯	20	56	无	B_0	20	56	无	B_0
酚	60	42	无	B_0	60	42	无	B_0
吡啶	20	84	0.3	B_0	20	84	0.5	B_0
四氯化碳	20	56	无	B_0	—	—	—	—
三氯乙烯	20	56	无	B_0	20	56	无	B_0
饱和酒石酸	20	42	3.4	$B_1$②	20	42	7.5	$B_2$③
饱和柠檬酸	20	42	42	B_4	20	42	11.5	$B_3$④
甲酸	20	21	90.0	B_4	20	21	75.0	$B_4$⑤
99.8%醋酸	20	20	84.0	B_4	20	20	97.0	B_4
85% H_3PO_4	20	20	溶解	B_4	20	20	溶解	B_4
25%氨水	20	46	40.0	B_4	20	46	30.0	B_4
50% KOH	20	60	无	B_0	20	60	无	B_0
45% NaOH	20	60	无	B_0	20	57	无	B_0
饱和 Na_2CO_3	50	42	很少	B_0	50	42	很少	B_0
10% Na_3PO_4	沸	42	1.7	B_1	沸	42	无	B_0
10% Na_2SO_4	20	60	11	B_3	20⑥	60	11	B_3
10%柠檬酸钠	20	42	10	B_3	20	42	11	B_3
5% $KClO_3$	20	42	0.9	B_0	20	42	0.5	B_0
10% $K_2Cr_2O_7$	20	42	无	B_0	20	42	无	B_0
20% KNO_3	沸	42	0.5	B_0	沸	42	0.8	B_0
饱和 $KMnO_4$	20	42	0.8	B_0	20	42	0.7	B_0
20% NH_4NO_3	20	1.5	溶解	B_4	20	1.5	溶解	B_4
800 g/L $(NH_4)_2SO_4$	20	42	3.1	B_1	20	42	3.9	$B_1$②
$MgCl_2$	沸	7	94	B_4	沸	7	110	B_4
充 N_2 蒸馏水	沸	18	无	B_0	沸	18	无	B_0

① B_0 1 μm/a　很耐蚀。
② B_1 5 μm/a　耐蚀好。
③ B_2 10 μm/a　耐蚀。
④ B_3 15 μm/a　尚耐蚀。
⑤ B_4 20 μm/a　不耐蚀。
⑥ 350℃热处理。

当腐蚀介质已经固定的前提下，影响镀层耐蚀性的因素还很多，如基材成分、组织及表面粗糙度；前处理；镀层成分、状态、应力及孔隙率等；施镀工艺（镀液组成、pH 值、使用的循环周期）；后处理；服役环境及时间（以确定镀层厚度）等。再加以各个实验室测定腐蚀速率的方法又未必完全一致，所以镀层的耐蚀性能是很难准确描述的。

镀层腐蚀速率主要沿用经典的静态浸泡法获得。盐雾试验及电化学法也常用来测镀层的耐蚀性，但最简单、适用的快速方法莫过于硝酸法，只需将新鲜镀层洗净、干燥，一半浸入密度 1.42 g/cm^3 的浓硝酸，一半曝露在空气中，室温下记录出现第一个变色点的时间。有人认为这是耐蚀镀层必须报告的数据之一。

由于现场使用的条件不能与实验室完全相同，参考这些数据时必须慎重。如有人已经用盐雾试验、线性极化法等加速腐蚀试验方法测定了镀层在油、气环境中的腐蚀行为，确认了 Ni-P 合金长期使用的稳定性及其保护作用，但他仍建议做现场试验后再使用。

从各方面的试验结果均表明化学镀镍比电镀镍好。在稀的还原性酸、碱及盐介质、有机酸及有机溶剂中，化学镀镍均有较好的耐蚀性能，但在氧化性酸或其他氧化性介质（CrO_4^{2-}、Fe^{3+}、NO_3^-）甚至充足的空气存在，均大大地增加了其腐蚀速率而影响应用。Ni-P 在大气中耐蚀性良好，但长时间应用会失泽。如有硫化物存在或含硫气氛中使用，因形成硫化物膜而明显地增加耐蚀性能，这一特性增加了化学镀镍在石油及天然气开采中的应用市场。油田环境中高温 CO_2 腐蚀虽然比 H_2S 中严重，但实验表明即使 95℃的饱和 CO_2



盐水中 75 μm 镀层至少可用 10 年。化学镀镍在有机溶剂中稳定，值得推广应用，食品工业中也大有市场。低磷镀层在制碱工业中也有很好的应用前景。

10 磨损行为

Ni-P 镀层应用广泛的一个重要原因就是它具有优越的耐磨性及减摩性。磷量及热处理与耐磨性密切相关。图 8.3-5 所示是 Ni-P 镀层磨损率与磷量、热处理关系的实验结果。400℃以上温度热处理因析出 Ni_3P，硬度增加而使耐磨性明显提高。表 8.3-18 所示是高、中及低磷镀层在各种类型磨损条件下的表现，可见低磷层具有优越的耐磨性。

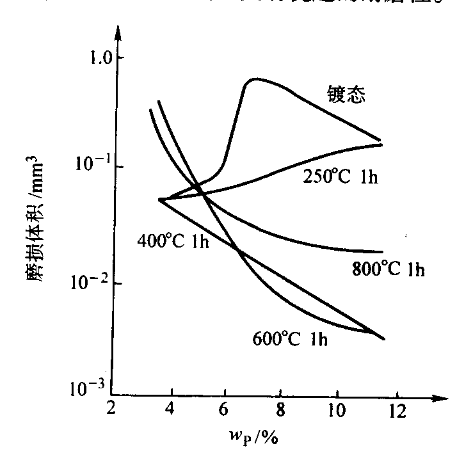


图 8.3-5 化学镀 Ni-P 的磨损率与磷量及热处理
（球/盘试验机，载荷 20 N，速度 8 mm/s）

表 8.3-19 所示是不同化学镀镍层与各种材料配副条件下的摩擦因数，Ni-P 层在干磨条件下摩擦因数比 Ni-B 层低。

以下分别讨论化学镀镍的两种磨损形式。

10.1 黏着磨损

配副材料有碳钢、硬铬及不锈钢 V 形块，Ni-P 镀在针样上，试验结果如图 8.3-6 所示。未处理的镀层与碳钢或不锈钢配副均发生严重的黏着磨损。硬度很高的镀铬层无论 Ni-P 层是否热处理均使之产生一定量磨损。热处理后的 Ni-P 层与碳钢及不锈钢配副比较理想。

表 8.3-18 磷量不同的化学镀镍层的磨损行为

磨损类型	中磷	高磷	低磷
微动磨损	好	好	优
磨损/擦伤			
低载	好	好	优
高载	良/好	良/好	优
循环载荷	好	好	优
冲蚀磨损	好	好	优
疲劳磨损	差/良	差/良	优
滑动磨损			
干磨损	好	好	优
润滑	好	好	优
摩擦	好	好	好
磨料磨损	良/好	良/好	优

表 8.3-19 化学镀镍与不同配副材料的摩擦因数

配副材料	硬度 HB	表面粗糙度 R_a/μm	摩擦因数 Ni-P（干）	Ni-B（干）	Ni-B（润滑）
105WCr6 淬火钢	960	2.6	0.32	0.44	0.12
105WCr6 钢	310	3.0	0.37	0.43	0.13
灰铸铁	210	2.9	0.30	0.38	0.12
硬铬	960	1.2	0.38	0.36	0.10
镀铜	105	2.7	0.33	0.70	0.10
青铜	200	1.0	0.26	0.65	0.09

图 8.3-7 所示是 Ni-P 层在润滑条件下与不同配副材料的直方图，说明两种不同的配副钢材，只要硬度相近其磨损失重就相差不大，且表现为硬质材料把软质材料擦伤。黏着磨损退居次要地位而代之以磨料磨损等其他破坏机制。

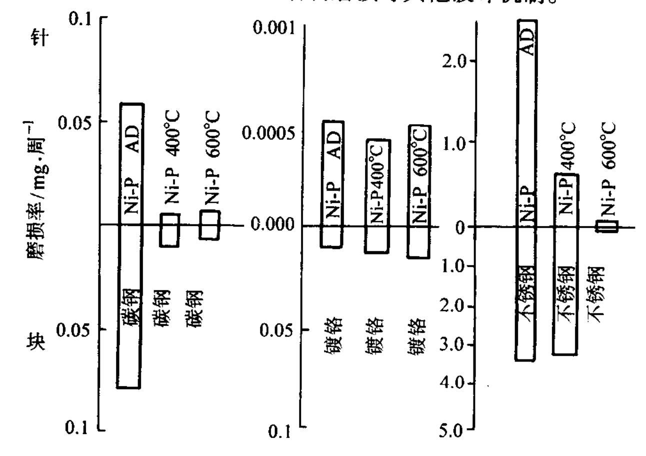


图 8.3-6 不同热处理的 Ni-P 层与三种配副材料的磨损结果（225 N 载荷、290 r/min、4 000 r）

10.2 磨料磨损

Ni-P 层的抗磨料磨损能力也直接与其热处理状态有关，表 8.3-20 所示是磨粒磨损（Taber）试验机测定结果，并用 Ni-B、硬 Cr 镀层做对比。热处理后化学镀镍的硬度增加，TWI值减小到与硬铬相近，所以说这是有希望代替硬铬的镀层。近 30 年来用 Taber 试验机做 Ni-P 层耐磨性的报导很多，但数据分散。用运行 1 000 r 的磨损失重表示，记为 TWI（Taber Wear Index），其值在 25～27（镀态）、3～5（热处理）范围内变化，除与工艺有关外，还受热处理及实验条件的影响。

表 8.3-20 化学镀镍的抗磨粒磨损性能（TWI）

镀层	热处理	TWI/μg·r⁻¹
电镀 Ni	未	25
化学镀 Ni-P	未	17
化学镀 Ni-P	300℃，1 h	10
化学镀 Ni-P	500℃，1 h	6
化学镀 Ni-P	650℃，1 h	4
化学镀 Ni-B	未	9
化学镀 Ni-B	400℃，1 h	3
电镀硬铬	—	2

注：载荷 10 N，1 000 r，P 含量 9%（质量分数），B 含量 5%（质量分数）。



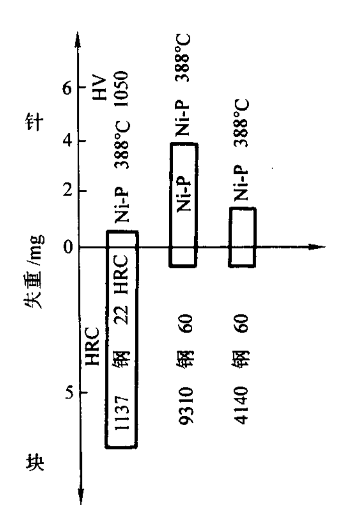


图 8.3-7　Ni-P（针样）与不同硬度钢配副的磨损

（225 N，5 min；900 N，60 min；1 800 N，40 min；润滑）

众所周知，Ni-P 镀层是一种很有实用价值的耐磨防护镀层，可用于零件摩擦表面以减轻或消除黏着磨损和低应力的磨料磨损。必须注意的是，Ni-P 层是脆性镀层，热处理后尤甚，经受不起冲击载荷，也不适用于较高应力状态下的疲劳磨损工况，但轻载或润滑条件下轴颈类的滑动零件用它仍可取得较好耐磨效果。

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第 4 章　化学镀镍的质量控制及施镀工艺

1　镀浴的监控

为了保证化学镀镍的质量，必须始终保持镀浴的化学成分、工艺技术参数处于最佳范围（状态）。镀浴的质量监控内容包括镀浴中镍离子浓度及还原剂浓度、pH 值、温度、搅拌、循环过滤等。以下分别予以介绍。

1.1　Ni^{2+} 浓度

镀浴中镍离子浓度常规测定方法是用 EDTA 络合滴定，紫脲酸胺为指示剂。

试剂：

1）浓氨水（密度：0.91 g/mL）。

2）紫脲酸胺指示剂（紫脲酸胺:氯化钠＝1:100）。

3）EDTA 溶液　0.05 mol，按常规标定。

分析方法：用移液管取 10 mL 冷却后的化学镀镍液于 250 mL 的锥形瓶中，并加入 100 mL 蒸馏水、15 mL 浓氨水、约 0.2 g 指示剂，用标定后的 EDTA 溶液滴定，当溶液颜色由浅棕色变至紫色即为终点。

镍含量（g/L）的计算：

$$C_{Ni^{2+}} = 5.87\ MV$$

式中，M 为标准 EDTA 溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准 EDTA 溶液的容积，mL。

1.2　还原剂浓度

（1）次磷酸钠 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度的测定

其原理是在酸性条件下，用过量的碘氧化次磷酸钠，然后用硫代硫酸钠溶液反滴定剩余的碘，淀粉为指示剂。

试剂：

1）盐酸　1:1。

2）碘标准溶液 0.05 mol/L，按常规标定。

3）淀粉指示剂 1%。

4）硫代硫酸钠 0.05 mol/L，按常规标定。

分析方法：用移液管量取冷却后的镀液 2 mL 于带盖的 250 mL 锥形瓶中；加入盐酸 25 mL，再用移液管量取 25 mL 碘标准溶液于此锥形瓶中，加盖，置于暗处 0.5 h（温度不得低于 25℃）；打开瓶盖，加入 1 mL 淀粉指示剂，并用硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失为终点。

计算 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$（g/L）

$$C\ (NaH_2PO_2 \cdot H_2O) = \frac{5.3\ (25 - V)}{2}$$

式中，V 为耗用标准硫代硫酸钠溶液容积，mL。

（2）二甲基胺硼烷（DMAB）浓度的测定

其原理是在弱酸性条件下，DMAB 与 I_2 定量反应，淀粉为指示剂。

$$(CH_3)_2NH \cdot BH_3 + 3I_2 + 3H_2O \longrightarrow (CH_3)_2NH_2^+ + H_3BO_3 + 6I^- + 5H^+$$

试剂　同 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 浓度测定用试剂。

分析方法：用移液管量取冷却后的镀液 10 mL 于 250 mL 的锥形瓶中，并加入蒸馏水 50 mL，加入 1 mL 淀粉指示剂，用标准碘溶液滴定至溶液变为蓝色即为终点。

计算 C_{DMAB}（g/L）：

$$C_{DMAB} = 1.96\ MV$$

式中，M 为标准碘溶液的摩尔浓度；V 为耗用标准碘溶液的毫升数。

1.3　$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$

化学镀镍浴还原剂反应产物中影响最大的是次磷酸钠的反应产物亚磷酸钠。其他种类的还原剂的反应产物的影响较小甚至几乎无影响，如 DMAB。其测定原理是在碱性条件下，用过量的碘氧化亚磷酸，但次磷酸不参加反应；然后，用硫代硫酸钠反滴定剩余的碘；淀粉为指示剂。

试剂：

1）碳酸氢钠溶液　5%。

2）醋酸　98%。

3）其余试剂同 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 的测定。

分析方法：用移液管取适量镀液样品在带盖的 250 mL 三角瓶中（视 Na_2HPO_3 含量而定，以取 5 mL 镀液在容量瓶中稀至100 mL为例，如＞300 g/L Na_2HPO_3 取 1 mL，＜300 g/L Na_2HPO_3 则取2 mL稀释后镀液样品），加 H_2O 40 mL，5% $NaHCO_3$ 熔液 50 mL 及标准 I_2 液 25 mL，盖好瓶塞放置暗处 1 h 后滴加冰醋酸中和至 pH＜4，用标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴至终点

$$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O = 10.8\ (25 - V_{Na_2S_2O_3}) \times 20/1 \text{ 或 } 2\quad g/L$$

从化学镀镍的总反应式中可看出沉积出一个镍原子要产生三个亚磷酸氢根离子（HPO_3^{2-}），或者说沉积出 1 g Ni 要产生约 11 g$Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$。随着施镀的进程不断补加还原剂，HPO_3^{2-} 浓度愈来愈大，到一定量以后超过 $NiHPO_3$ 溶解度，就会形成 $NiHPO_3$ 沉淀。这里要特别提起注意的是 $NiHPO_3$ 的溶解度与温度成反比，如果镀液在加热过程中出现混浊，大多是析出 $NiHPO_3$ 沉淀而非水解产物所致。络合剂的主要作用就是要抑制亚磷酸氢镍的沉淀析出，这种作用的效果非常明显。图 8.4-1 所示为乳酸浓度与亚磷酸盐容忍量的关系。随着乳酸用量增加，亚磷酸盐容忍量几乎呈直线上升，也就是说镀液中不致出现沉淀，还可以继续使用。如果大量的络合剂存在也不能抑制沉淀析出，沉积速度也急剧下降，镀层性能变坏，这就说明镀液已经到达寿命，应该弃之另开缸了。化学镀镍液的寿命一般用循环周期（turn over）来表示，当补加的镍盐量达到开缸液中镍盐量时为一个循环周期（MTO）。这种表示寿命的方法由于各种镀液开缸液中镍盐数量不尽相同而不好比较，故有用每升镀液在一平方分米面积上累计施镀的厚度，即 $\mu m/(dm^2 \cdot L)$ 来表示。其实，镀液对亚磷酸盐容忍量的大小也就是其寿命长短的量度，一般寿命较长的镀液对 $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ 容忍量至少在 600 g/L 以上。

亚磷酸盐容忍量与镀液 pH 值密切相关，一般在足够的络合剂前提下以较低 pH 值运行更为有效。镀液使用的后期，HPO_3^{2-} 聚集后镀层中磷含量上升，孔隙率增多耐蚀性也下降，所以对镀层性能要求高的工件，如计算机中记忆磁盘施镀用的溶液均只用很短的循环周期。

镀液寿命长有利于降低成本，但必须以保证镀层性能为前提。镀液中聚集的 HPO_3^{2-} 多，镀层性能会受影响。

1.4　其他化学成分的浓度

化学镀镍浴中还含有多种有机羧酸盐作为络合剂、缓冲剂、稳定剂等，其浓度的测定在现场进行比较困难；大多数实验室采用高效液相色谱分离，红外、紫外可见光谱、质谱定性定量分析。化学镀镍浴中有害金属离子则采用发射光



谱、原子吸收光谱定性定量分析。

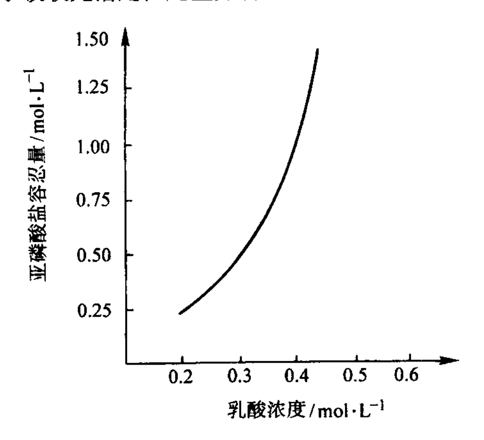


图 8.4-1 乳酸用量与亚磷酸盐容忍量关系

1.5 化学镀镍浴稳定性的测定

取试验化学镀镍液 50 mL，盛于 100 mL 的试管中，浸入已经恒温至（60±1）℃的水浴中，注意使试管内溶液面低于恒温水浴液面约 2 cm。半小时后，在搅拌下，用移液管量取浓度为 100×10^{-6} 的氯化钯溶液 1 mL 于试管内。记录自注入氯化钯溶液至试管内，化学镀液开始出现混浊（沉淀）所经历的时间，以秒表示。

这是一种测定化学镀镍浴稳定性的加速试验方法，可作为鉴别不同化学镀镍浴稳定性时的参考；亦可用于化学镀镍浴在使用过程中稳定性的监控，如果上述试验出现混浊时间明显加快，说明化学镀镍浴处于不稳定状态。

1.6 温度

众所周知，温度是影响化学反应动力学的重要参数，因为温度增加离子扩散快、反应活性加强，所以它是对化学镀镍速度影响最大的因素。化学镀镍的催化反应一般只能在加热条件下实现，实验发现许多化学镀镍的单个反应步骤只有在 50℃以上才有明显的反应速度。图 8.4-2 所示是沉积速度与温度的关系，实验条件是 30 g/L $NiCl_2\cdot6H_2O$、10 g/L NaH_2PO_2、H_2O、10 g/L 羟基乙酸、pH = 5。可见只有大于或等于 80℃才有约 10 μm/h 的可以实际应用的沉速。

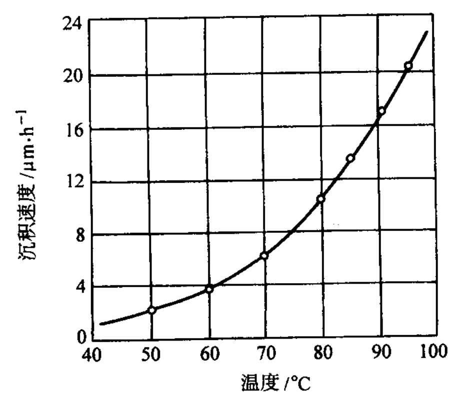


图 8.4-2 温度与沉积速度关系

一般碱性镀浴温度较低，它在较低温度的沉积速度比酸浴快，但温度增加镀速提高不如酸浴快。它们在中等温度（60～70℃）就有可以实用的沉速，焦磷酸盐浴比柠檬酸盐速度快。这类镀液适用于耐温性能不好的非导体材料，如塑料金属化用。化学镀镍中用二甲基胺硼烷、二乙基胺硼烷或联氨做还原剂的镀浴温度也较低，甚至有室温施镀的报道。用次磷酸盐做还原剂的镀浴也有低温施镀的实验室工作报告。

值得注意的是温度不均匀，不仅影响镀层厚度，还会影响镀层性能。镀速快，镀层中磷含量下降，同时镀层的应力和孔率也会增加，这样就降低其耐蚀性能。由此可见，化学镀镍过程中温度控制均匀十分重要，最好能在±2℃范围内波动，并要避免局部过热，采用均匀加热及搅拌等方法尽量缩小镀浴中温度差异，还要定期校正温度控制器。

1.7 其他

1）pH 值　已知镀液 pH 值是获得优质镀层必须控制的一个重要参数，通常控制在最佳值±0.2 范围内。pH 值调整剂一般用氨水，Na_2CO_3、K_2CO_3 或 NaOH。近代商品镀液是把 pH 值调整剂、稳定剂、络合剂复配成浓缩液，在操作温度下直接调整镀液 pH 值以利于连续操作。但宜用稀溶液，在不断搅拌下分少量多次补加为好，避免局部过浓而析出沉淀。

测定镀液 pH 值可用 pH 计或精确到±0.2 pH 范围的 pH 试纸，注意温度对测定结果的影响。

2）搅拌及工件放置　为了使工件各个部位能均匀地沉积上镍磷合金，将工件吊挂在镀槽中时必须注意位置，除了施镀面彼此不能紧贴外，还不能出现因气体无法排放而在聚集部位产生的漏镀现象，形状复杂的工件尤其要注意。但只做到这一点还不够，为了使浴中温度均匀、消除工件表面与镀槽整体溶液间的浓度差异、排除工件表面的气泡等，在化学镀实施过程中进行适当的搅拌是必要的。

搅拌方式一种是转动工件，但它只适用于批量生产某种定型的产品，在镀槽设计的同时就制作好适当的夹具。大型工件、不规则或多品种的零部件要转动就比较困难。另一种方式是用泵循环并同时过滤镀液，也可用无油压缩空气或机械搅拌。实验发现 pH = 6～8，用空气搅拌能提高镀速，pH = 10～12，用超声波搅拌也能提高镀速，但后者因降低了镀液稳定性以及设备投资大尚未推广应用。

搅拌加快了反应产物离开工件表面的速度，同时流入新鲜镀液，有利于提高沉积速度、保证质量，镀层表面不易出现气孔或气带以及发花等缺陷。但过度搅拌也是不可取的，因过度搅拌容易导致工件尖角部位漏镀，并使容器壁和底部沉积上镍，严重时甚至会造成镀液分解。还值得注意的是搅拌方式及强度也会影响镀层的磷量。

3）装载比　装载比是指工件施镀面积与使用镀液体积之比，用 dm^2/L 表示。每种镀液在研制过程中都规定有最佳装载比，并在技术说明书上注明，施镀时按规定放工件并及时补加浓缩液到位，这样就可以收到最佳的效果。有数据表明装载比小的镀速较装载比大的快，这是未及时补加而造成的。与大装载比的镀浴比较，小装载比镀浴中反应物浓度及 pH 值变化较小，能在较长时间内维持较高的沉积速度。大装载比镀浴反应物消耗快，若得不到补充其沉积速度必然降低。当然，施镀过程中如果能连续补加并调整 pH 值，主盐及还原剂浓度能维持在开缸时的最佳配比状态，因装载比变化对沉积速度的影响就不大。

一般镀液的装载比在 0.5～1.5 dm^2/L，但实际工况中有许多大工件体积虽大，而施镀面积并不大，尤其是修复局部磨损件更加突出，在这种情况下就很难做到最佳装载比。装载比大，补充不及时会降低镀速并影响镀层质量，如镀粉末件，其装载比就很大（≥10 dm^2/L），由于析 H_2 量多、大面积地吸附镀液中的稳定剂及络合剂等，将使镀液很快不能正常工作甚至分解。反之，装载比很小，接近镀液空载，空载加热除了次磷酸盐分解损失外，在极端情况下（≤0.01 dm^2/L），可以使正常施镀的工件镀速逐渐下降甚至停镀，或者根本不起



镀。原因是在大容积的镀液中小面积工件吸附过多稳定剂造成的。从以上讨论可知在实际生产中最初设计镀槽时就应该把装载比控制在最佳范围内，不宜偏离太远。

2　镀层质量的监控

化学镀镍层经常性的质检分为两类：验收试验和质量试验。验收试验项目通常包括镀层外观、厚度、公差、结合强度、孔隙率等。质量试验包括镀层耐蚀性、耐磨性、合金成分、内应力、显微硬度等。不能只进行某一项试验来代表镀层质量监控，比如仅仅用测量显微硬度作为镀层质量的标志是不对的。因为化学成分相似的化学镀镍层的硬度十分相近，这只是一定程度反映了镀层本体的固有特性；然而，相同硬度的镀层与基体的结合强度可能完全不同。同样，合金成分相似的镀层的耐蚀性也可能大相径庭，因为镀层的耐蚀性与其组织结构、孔隙率等许多性质有关。所以镀层质量的监控应该是合理组成的多项试验。

2.1　外观

镀态下的主要表面的外观可为光亮、半光亮或无光泽的。除另有规定，当用目视检查时，表面应均匀，不应有麻点、裂纹、起泡、分层或结瘤等缺陷。

镀层的外观取决于基体的光亮度和平整度，镀前基体金属上存在的缺陷包括隐蔽缺陷，可能在镀层上重现。另外，镀后热处理可能产生斑点和变色。经与用户协商同意，可允许存在这样的缺陷。

2.2　厚度

由于化学镀镍速度不是常数，通常依靠测量单位时间内试样镀层的增厚来了解当时的镀速，以便确定施镀时间，保证镀后工件的尺寸精度符合技术要求；因此，正确监控镀层厚度是重要的。已知测量化学镀镍层厚度的方法如表8.4-1所示。

表8.4-1　化学镀镍层的厚度测量方法

方法名称	类型	适用性	参考标准
增重法	无损测厚	通用	ISO 2064，GB/T 12334—2001
工程量具测量法	无损测厚	通用	ISO 2064，GB/T 12334—2001
横断面金相法	破坏性测厚	通用	ISO 1463，GB/T 6462
扫描电镜法	破坏性测厚	通用	ISO 4527，附 A
磁性法	无损测厚	有限	ISO 2178，GB/T 4956
涡流法	无损测厚	有限	ISO 2360，GB/T 6463
库仑法	破坏性测厚	有限	ISO 2177，GB/T 6463
β射线背散射法	无损测厚	有限	ISO 3543 QB/T 3819—1999
X射线荧光法	无损测厚	有限	ISO 3497，附 A

1）增重法　镀覆的试样与工件的基材相同，测定镀层所增加的质量，计算镀层厚度。操作及计算方法见文件GB/T 13913—1992。

2）工程量具测量法　镀覆前后测量零件或试样上规定部位的厚度，计算镀层厚度。常用的测量仪器如千分尺，在规定的部位进行测量，精确至0.002 mm，可得到一个厚度的直接读数。

3）横断面测量法　横断面与镀层平面成直角，通过金相显微镜或扫描电子显微镜，在稳定的放大倍数条件下测量镀层厚度。测厚试样的切割、镶嵌、抛光和浸蚀以及仪器的校准必须严格按照表8.4-1中相关标准进行。横断面金相法测量可精确至0.5 μm，扫描电子显微镜测量镀层厚度的误差应小于0.1 μm。

4）磁性法　采用磁性测量仪方法适用于磁性基体上（如钢铁、镍、钴）磷含量大于9%（质量分数），且未进行热处理的非磁性化学镀镍层。磁性测厚仪必须以在同一镀浴中镀覆的，采用显微镜法测厚过的试样进行校准。钢铁基体上的非磁性化学镀镍层的测厚精度为2 μm。

5）库仑法　库仑测厚法的原理是测量已知面积的镀层的阳极溶解的耗电量，通过该金属镀层的电化学当量，正比换算成镀层溶解质量，从而测量出镀层厚度。由于镀层金属的化学成分不同，其电化学当量值不同；因此采用库仑测厚法的前提是已知被测镀层的化学成分。化学镀镍的磷含量或热处理对测量结果影响很大，所以库仑法测厚仪必须以同一镀浴中镀覆的、采用显微镜法测厚过的试样进行校准。

ISO4527附录A规定库仑法仪推荐用于钢基体上最大厚度为10 μm的镀态下的镀层。

对于测量较厚的镀层或多层镀层，可在保持探头不动的情况下，采用更换专用电解液的方式进行，专用电解液应由仪器供应商提供。库仑法测厚可精确至0.1 μm；误差范围为±（5%～10%）。

6）β射线背散射法　β射线背散射法只限于用在原子序数小于18或大于40的基体金属。镀层磷含量对测厚有影响，因此测量仪器需用与被测工件相同基体和镀层磷含量相同的标准镀厚试样进行校准。

此方法特别适用于铝及其合金基体上化学镀镍层的测厚。

7）其他测厚方法　X射线荧光法是ISO4527推荐的化学镀镍层的无损测厚方法之一。如前述许多物理测试方法一样，应已知待测化学镀镍层的化学成分，采用相同的化学镀镍标准试样进行标定。

涡流法主要用于非磁性基体上的非导电性覆层厚度，如铝的阳极氧化膜厚的测量。当镀层与基体导电性差异较大时，测厚结果比较准确；因此，此法适用于铝、铝基体上化学镀镍层的测厚；同样要求用相同的化学镀镍层且相同基体的标准试样校准仪器，ISO4527附A未推荐此法测厚。

2.3　结合强度

通常，化学镀镍结合强度的测定是定性的。ISO4527及GB/T 13913中规定，镀层必须经通过由需方选择的下列一种或多种结合强度试验。

1）弯曲试验　将试样沿直径最小为12 mm的或试样厚度4倍的芯轴绕180°，用4倍的放大镜检查，镀层不应出现脱落。弯曲拉伸面的镀层开裂，不应认为镀层结合强度不良。

2）热震试验　对不同的基体金属，将镀覆了化学镀镍层的零件在炉内加热1 h。工件在室温水中淬火，镀层不应产生起泡或剥落。试验温度见文件GB/T 13913—1992。

3）冲压试验　用弹簧加载的冲压头在镀层上冲压几个压痕，各压痕间相距约5 mm，冲压头经磨削加工，其端头半径为2 mm，镀层不应出现起泡或片状脱落。

4）锉刀试验　经需方同意，镀覆的工件可采用锉刀试验，锉刀与镀层呈45°，锉去非主要表面，以便露出基体金属/镀层的界面，镀层不应起皮。

2.4　孔隙率

孔隙率试验按ISO4527附录C或者GB/T 5935中的方法，并按ISO1462和ISO4540，GB/T 6461和GB/T 12335的规定进行评价，一般孔隙率级别不得低于8，即缺陷面积小于0.25%；在某些关键性的应用中要求试验结果完全无孔隙，即评定级别不应低于10。



（1）铁基体上镀层的孔隙率试验方法（蓝点法）

原理：使一种腐蚀溶液（试剂）充分润湿接触试验镀层表面；如果镀层上有孔隙，基体因此而腐蚀的产物 Fe^{2+}，与腐蚀溶液中的铁氰化钾 K_3［Fe（CN）$_6$］在孔隙处发生显色反应形成蓝点，以单位面积镀层表面的蓝点数量评价其孔隙率。

试剂：

1）浸渍试验溶液　将 25 g 铁氰化钾和 15 g 氯化钠溶于 1 L 水中，充分搅拌后待用。

浸渍贴滤纸试验溶液：

A 溶液　每升含 50 g 氯化钠和 50 g 白明胶。

B 溶液　每升含 50 g 氯化钠和 1 g 非离子型湿润剂。

C 溶液　每升含 10 g 铁氰化钾。

2）试验方法　选用下列两种试验方法中任何一种进行试验。

①浸渍试验法。在温度保持为 25℃的浸渍试验溶液中，将试样浸泡 30 s。取出试样，水洗，并在大气中干燥，存在孔隙的部位出现肉眼可见的蓝点。

②贴滤纸试验。将定性滤纸条浸入温度维持在 35℃的 *A* 溶液，取出滤纸并将其干燥，试验前将滤纸直接浸入 *B* 溶液中，然后将滤纸压紧黏附在清洁的试样上，覆盖需试验的部位，保证接触良好。滤纸在试件上需保持 30 min。若在试验过程中滤纸条变干，再用 *B* 溶液将滤纸润湿。

取下滤纸条并立即浸入 *C* 溶液中，如果镀层上有孔隙，由于基体金属受到氯化钠的浸蚀，且铁的化合物转移到滤纸上，在滤纸上产生明显的蓝点。若必要，可在同一部位重复试验。

结果表示：记录单位面积上孔隙的数量（无论在试件上还是在滤纸上），按相关标准方法进行孔隙率级别评价。

（2）铝基体上镀层的孔隙率试验

原理：在规定条件下，用氢氧化钠、茜素磺酸钠和冰醋酸对试样进行处理。孔隙处形成红色斑点。

试剂：

1）氢氧化钠溶液　NaOH　100 g/L。

2）茜素磺酸钠［9，10-蒽醌-1，2-二羟基-3-磺酸（钠盐）］。

在 90 mL 沸水中溶解 1.5 g 甲基纤维素，冷却、搅拌下加入 5 mL 已预先溶有 0.1 g 茜素磺酸钠的乙醇溶液。

3）冰醋酸。

试验方法：将试样浸入氢氧化钠溶液中，或以氢氧化钠溶液擦洗试样，停留 3 min，水洗，浸入茜素磺酸钠溶液中，处理 4 min 后，在环境温度下用冰醋酸处理，直至紫色消失，留下的任何红点表明存在孔隙。

结果表示：记录单位面积上孔隙的数量，按相关标准方法进行孔隙率级别评价。

（3）铜基体的孔隙率试验

原理：在规定条件下，用冰醋酸和铁氰化钾溶液处理试样，孔隙处形成棕色斑点。

试剂：

1）冰醋酸。

2）铁氰化钾溶液。

在 90 mL 的沸水中，溶解 1 g 铁氰化钾和 1.5 g 甲基纤维素。

试验方法：在环境温度下，将试样浸入冰醋酸中，或用冰醋酸擦洗试样，停留 3 min，再浸入铁氰化钾溶液中，停留 2～3 min，出现任何棕色斑点，表明存在孔隙。

结果表示：记录单位面积上孔隙的数量，按相关标准方法进行孔隙率级别评价。

2.5　化学成分

若用户规定了化学镀镍磷合金镀层的化学成分，应逐项分析，并提供其化学成分的数据；若无规定，对于典型镀层，可分析测定镍或测定磷的含量，确定其合金成分符合表 8.4-2 中典型分成，质量百分比范围的规定。Ni 和 P 的测定方法见文件 GB/T 13913—1992。

硼含量的测定按 ISO 11436—1993《镍及镍合金中总硼含量测定—姜黄素分子吸收光谱法》进行。

表 8.4-2　镀层的化学成分　　%

元素	最小	最大	典型
镍	85	98	88～95
磷	2	15	5～12
其他元素①	0	2	0.05

①　包括 B、C、N、S、V、Al、As、Bi、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Nb、Pb、Sb、Se、Si、Sn、Tl、Zn。

对于化学镀镍硼合金镀层，其典型的化学成分的质量百分比范围为：镍：95%～99%，硼：1%～5%。

关于化学镀镍层化学成分的其他测定方法，ISO 4527 推荐使用发射光谱（ICP）或吸收光谱。物理方法如电子探针还可以测定镀层剖面中磷的分布。

对于多元合金镀层，除镍、磷、硼之外的其他化学成分的分析方法可参考有关文献。

2.6　内应力及硬度

化学镀镍层的内应力几乎对其全部应用功能都有明显的影响。尽管 ISO 4527 中对于镀层的内应力尚未作出规定，况且，对于化学镀镍层内应力的精确测定确实存在困难。然而，一个成熟的用户仍然会提出定性的或者半定量的技术要求。

化学镀镍层的宏观应力，建议按照试验方法标准 ASTM—B635 进行测试。

一些简便易行的非标准方法，可用于测试化学镀镍层的应力状态。

（1）化学镀镍层内应力的简易测试方法

原理：金属箔的一面施镀（另一面无镀层），由于镀层内应力，使金属箔试样发生弯曲。

试样：尺寸 70 mm×10 mm×0.03 mm 的退火纯铜箔；如有可能，最好采用工件基体同材质的金属箔试样。

（2）试验步骤

1）采用试样架或耐温胶带将铜箔试样的一面仔细屏蔽，被屏蔽的试样面不得接触镀液。

2）试样化学镀镍至要求镀厚，取出洗净、干燥。

3）除去试样架或屏蔽胶带，根据试样弯曲方向和弯曲程度评价镀层内应力。

（3）评价方法

1）将镀后铜箔试样水平放置，镀层面朝上。

2）如果试样弯曲方向是二短边向上翘起，可判定镀层为拉应力。

3）如果试样弯曲方向是二短边向下，试样长边中部离开放置平面，则判定镀层为压应力。

4）试样弯曲程度越大，说明镀层应力越大；可用测量试样弯曲圆弧的弦高的方式，比较试样镀层的应力大小。

镀层硬度按 ISO 4516，GB/T 9790 规定的方法进行测定。

在热处理后测量，其结果应在需方规定的硬度值的±10%以内。



2.7 耐磨性及耐蚀性

镀层的耐磨性与许多因素有关，化学镀镍的耐磨性已在本篇第3章化学镀镍的性质中阐述；应根据镀层的不同用途采用相应的专门的磨损试验方法。已经发表的有关各种磨损试验及其评价方法可参考有关文献。

大多数耐蚀性要求是针对不同用途而规定的。

耐蚀性的评价一般由需方和供方商定。

典型的镀层耐蚀性试验及其评价方法如表8.4-3所示。

表8.4-3 镀层典型的腐蚀试验及评价方法

试验项目名称		试验方法标准	评价方法标准
浸渍腐蚀试验（称重法）		ASTM G1	
环境加速试验	中性盐雾试验（NSS）	ISO 3768，GB/T 10125	ISO 1462，ISO 4540
	醋酸盐雾试验（ASS）	ISO 3769，GB/T 10125	GB/T 6461
	铜加速醋酸盐雾试验（CASS）	ISO 3770，GB/T 10125	GB/T 12335
电化学试验	极化阻力法	ASTM G59	ASTM G15
	Tafel 法	ASTM G5	ASTM G3
	交流阻抗法		
	点蚀电化学方法		

浓硝酸试验：低碳钢冷轧板，尺寸 50 mm × 25 mm × 2 mm，待测镍磷合金化学镀层厚度（25 ± 2）μm，不做烘烤或热处理。

试剂：浓硝酸，分析纯，密度 1.42 g/mL。

试验步骤

1）在 50 mL 容量的玻璃烧杯中，倒入 40 mL 浓硝酸。

2）将试样沿长边一半浸入浓硝酸中，另一半暴露空气中。

3）试样浸入时开始计时，至镀层表面出现第一个变色点止。其持续时间为浓硝酸试验结果，以秒表示。

试验方法讨论：浓硝酸试验法是一种镍磷合金化学镀层耐蚀性的快速试验方法，仅适用于镍磷合金镀层。这是一种国际化学镀界普遍采用的试验方法，并以其试验结果作为比较镀层耐蚀性的重要参考数据之一；然而，至今，这是一种非标准试验方法；因为有关镀层的抗硝酸变色性和耐蚀性之间的关系尚不完全清楚。

该项试验的事实是变色点优先发生于镀层表面针孔、裂纹、气孔等缺陷处。高磷耐蚀镀层试验时间至少 30 s，达 60～180 s。

3 化学镀镍故障及排除方法

化学镀镍反应的还原过程受许多因素的影响，因此镀浴故障的排除并非是轻而易举的事。为了迅速有效地解决可能出现的技术问题，有必要对可能出现的典型问题加以归纳。基本上可以分为四类：①镀浴化学成分失调；②基体金属表面预处理不正确；③机械设备问题；④镀液受污染。

通过对这些问题进行分类处理，就能判明化学镀镍溶液故障，并加以迅速、有效地排除。

3.1 镀浴

1）pH 值　通过 pH 计和 pH 试纸测定镀液的 pH 值。应当注意的是，某些 pH 试纸的读数同 pH 计读数相差可能高达 0.5。在某些化学镀工艺中，由于镀浴中盐离子效应造成 pH 值读数不准。当化学镀浴老化时，NH_4^+、Na^+、K^+、SO_4^{2-}、Cl^- 等离子的积累都会造成溶液离子强度的改变。结果，pH 试纸对新镀浴的反应与对旧镀浴的反应不同。不仅如此，由于 pH 试纸制造方的原因，不同厂商供应的 pH 试纸，对于同一化学镀镍浴的测量，读数之间的差异高达 0.5。因此，pH 计测量读数比较准确。

为了获得可靠的测量结果，必须对 pH 计进行校正。影响 pH 计测量准确度的通常错误是忽视了温度对 pH 值的影响。首先应当考虑校正溶液与被测化学镀镍浴的温度应一致，其次，应注意使用温度补偿。

2）温度　必须密切监视镀浴温度才能获得稳定的高质量的镀层。因此，有必要采用精密温度控制器；并使用合格的温度计检查温度控制器，进一步核实控制温度在正确范围。若未经检查，可能会因温度过高而造成镀浴分解，也可能因温度过低而镀速太慢。

3）镀浴化学成分　因镀液中镍离子或还原剂浓度维护不当而引起镀浴成分失调，会造成镀速慢，镀层质量差和无光泽。如果维持镍离子浓度和还原剂浓度的变化在 5%～15%之内，通常在镀速、镀浴稳定性和镀层外观方面可基本保持稳定。故要求定期地分析镀浴化学成分，分析的频率同施镀负载成正比。由于补充液中通常含有高浓度的稳定剂和光亮剂，某些具有表面催化毒性，因此一次补充添加量过大可能会导致镀浴过稳定或停镀。

对于那些自配自用镀浴的单位，配制镀浴和添加所用的原料，如 pH 值调整剂、金属盐、还原剂等，必须是购自可靠的供应商，高纯度的、化学镀级的化学品。廉价的化学品含有某些杂质，会使镀层产生针孔，外观灰暗，或者停镀，其中不溶性杂质会造成镀层粗糙，甚至由于不溶性杂质成为沉积核心而引起镀浴自发分解。

保存镀浴补充添加、pH 调整和温度等工艺过程的记录是重要的，它将是维护镀浴化学成分平衡的有价值的资料。如果使用的自动分析、补充调整的设备具有记录、存取甚至智能化功能是尤其方便有效的。

如果镀浴操作参数维持在设定范围之内时，仍然存在问题，则应该检查前处理是否正确，镀浴是否受到污染。

3.2 镀前处理

工件正确的前处理对于镀层质量是至关重要的。如果表面预处理不好，将会造成镀层结合强度不合格、针孔、粗糙、镀层不均匀、外观灰暗等问题。

正确的镀前处理是指除去基体金属表面的污染，达到表面清洁、无锈，所谓无氧化物金属表面。镀前必须去除的污染物通常包括：润滑油、防锈油、抛光剂、氧化膜、焊渣、助焊剂及其他污染脏物。

必须根据污染物类型和不同的基体金属，选择不同的前处理方式。脱脂溶液和酸洗溶液必须定期更换；以免脱脂和除锈无效，而造成镀层结合强度下降、起泡或者镀层不均匀。

基体金属表面质量不好也可能是产生故障的根源，必须仔细检查。底金属表面质量差所引起施镀质量问题，通常会被错误地诊断，以为是前处理或化学镀浴有问题。比如铝件表面的金属间化合物会造成镀层针孔或者结瘤。另外，某些多孔的铸件或粉末冶金工件表面可能残留溶液而造成镀层外观挂痕和针孔。

工件的加工方式，如冲压、铸造、钻孔等都对最终镀层质量有重大影响。比如，不正确的冲压加工可能使工件表面嵌进难以除去的脏污，从而引起镀层外观灰暗，镀层脱落。当铸铝和锌压铸件加工时，控温不正确会造成基体金属表面

分层起皮，又会引起镀层外观粗糙。显然，应当十分重视工件自身的表面问题，镀前及时发现问题，以免施镀过程中发生故障。

3.3 机械设备

在镀浴操作控制参数和前处理工艺正确无误的情况下，应该留意机械设备问题。

应保持化学镀浴循环过滤，循环量为每小时6~10倍镀浴容积，滤径尺寸不大于5 μm，定期地更换滤袋或滤芯。这样就可以减少甚至消除镀层表面粗糙问题；由于化学镀是一种自催化沉积过程，如果镀浴中存在固体微粒，轻则造成镀层粗糙，重则引起镀液自发分解，全部报废；因此，除去镀浴中固体微粒是很重要的。

无论采用槽内加热或者槽外加热方式，一定要防止局部过热，否则，也会造成镀层粗糙，镀液分解。

镀液搅拌不良亦会引起问题。由于搅拌不良，工件表面镀液流动为层流，传质过程较慢，即参加反应的物质到达工件表面以及反应产物离开工件表面的运动受阻；工件-溶液界面状况恶化，因而会造成镀层气孔、气滞和镀层外观发花。良好的搅拌，无论是机械搅拌，清洁的压缩空气搅拌或者是工件搅拌，对于获得合格的镀层是重要的。然而，过分地搅拌镀液，也会造成镀速下降，工件尖锐部位漏镀等问题。

尽管化学镀镍设备用材料为聚丙烯、氯化聚氯乙烯、氟塑料等化学钝性材料，但是长时间接触镀液之后，特别是经过长时间使用，被刻蚀粗化了的设备表面，十分容易镀上化学镀镍层。设备表面某处被镀上，就会迅速蔓延，使得镀出面积急剧增大，镀液槽负载的急剧变化，造成镀浴化学成分严重失去平衡，这就是所谓“镀出”（plate-out）现象，轻则镀件表面粗糙，重则整槽镀浴分解报废。同样，对于不锈钢槽，尽管已经连接槽壁保护系统，施加有阳极电流以保护不锈钢槽壁不被镀上，但是，长时间接触镀液仍然会被镀上。因此，无论是塑料衬里，还是不锈钢槽，包括循环泵、热交换器管道内壁，凡接触镀液的表面都必须定期使用硝酸清洗、钝化，以防止发生“镀出”事故。

3.4 镀浴污染

影响化学镀镍浴的污染物很多，除在镀浴过滤部分已经叙述的固体微粒杂质之外，污染物大致可分为两类：有机污染物和无机物污染物。

有机污染物可能来自未经清洁处理的设备，如塑料衬里、过滤机以及某些工艺材料，如黏接剂、屏蔽剂等。来自前处理溶液带入的污染物，如脱脂剂、残存油类、脱膜剂、酸洗缓蚀剂等等。这些污染物会造成镀层外观发花、条索状气带，甚至丧失结合强度。

无机污染物，如硝酸盐，是来自硝酸钝化镀槽后，因中和清洗不充分的残留物。低浓度硝酸盐污染无明显影响；但是，镀浴中硝酸浓度过高时，镀速会降低，甚至造成停镀。

硅酸盐污染可能来自前处理清洗剂，其有害在于会在金属表面形成凝胶膜，造成镀层外观发花、针孔。可以采用加强镀前清洗的方法克服。

金属离子污染物来自化学药品及前处理溶液的带入、基体金属的溶解，清洗不良甚至工艺用水本身已被污染。金属离子污染对化学镀镍的影响是深远的；影响最为严重的金属离子主要是铅、镉、铜、铋、砷和钯等。

镀浴中铅离子来自含铅的底金属的溶解或者含铅稳定剂添加量的错误。镀浴中积累的铅离子浓度大于5×10^{-6}之后，会造成镀层灰暗、漏镀、停镀、镀浴使用寿命短。

铜离子是有害的。当镀浴中铜离子浓度达到100×10^{-6}时，会在铁金属工件表面生成置换铜，因而造成化学镀镍层结合强度的问题。在某些化学镀浴中，15×10^{-6}的铜离子会造成镀层变色。镀浴中铜离子来源于两个方面：一方面是铜质工件或挂具在镀浴中的溶解；另一方面是前处理溶液中铜离子在钢铁工件的表面上生成置换铜，继而在镀浴中的溶解。

镉离子污染通常来源于未退镀干净的曾经用于镀镉的吊架，受镉离子污染过的前处理溶液，以及含镉稳定剂或光亮剂的添加量错误。镀浴中积累的镉离子浓度超过3×10^{-6}时，会造成镀层灰暗，孔边起皮和漏镀。

钙、镁离子主要来源于工艺用水，由于镀浴蒸发积累，钙、镁离子浓度太大时，会造成镀层粗糙、发雾、针孔；甚至，如果钙、镁离子浓度过高而生成不溶物，则可能造成镀液自发分解。防止钙、镁离子污染的办法是使用去离子水，并经常检查去离子水的质量。

钯离子污染来源于非金属或非催化活性金属镀前活化敏化溶液，如果清洗不净，带入镀浴将会引起镀浴自发分解。

镀浴中的有机物污染可使用活性炭吸附除去。但是，应注意活性炭处理后，补加镀浴中损失的有机物成分，如：有机光亮剂、稳定剂和络合剂。另一方面，应防止活性炭处理时的二次污染，如未过滤掉的活性炭微粒和不合格的活性炭中的污染物的溶出等等。

对于重金属污染物，可用较大面积的电解镍板，经活化洗净后，浸入镀浴中任其镀除。此法即所谓的“假镀”（dummy）。“假镀”后，应补充添加镀浴成分，维持镀浴中各种化学成分的平衡。

3.5 排除故障的方法

如本节前述内容可见，化学镀镍故障的排除是困难的费时的工作。表8.4-4中列举了酸性浴化学镀镍常见的故障，产生的原因以及排除故障的措施；不同的化学镀浴，情况会有所不同；因此，这些建议方法仅供参考。

通常，如果化学镀镍发生故障，首先应鉴别类型，是否属于前述四类故障之一；在确定产生问题的原因之后，第二步要分析排除故障的经济性，即根据故障的性质，处理故障的难度和费用以及排除故障所需停工时间；权衡利弊之后，再决定报废镀浴，还是处理故障。

总之，采用合乎规范的化学镀镍工艺、设备和材料，培养训练有素的操作人员，建立科学严明的质量管理体系；防止发生故障，才是最好的排除故障方法。

4 化学镀镍前处理

4.1 基材

由化学镀镍定义可知，化学镀的前提是基体表面必须具有催化活性，这样才能引发化学沉积反应，另一方面化学镀层本身也必须是化学镀的催化表面，这样沉积过程才能持续下去，至所需要的镀层厚度。化学镀镍层本身就是化学沉积反应的催化剂，这是毫无疑问的；然而，需要化学镀镍的基体材料几乎可以是任何一种金属或非金属材料。根据对于化学镀镍过程的催化活性，基体材料可按下列分类。

1）第一类　本征催化活性的材料。

2）第二类　无催化活性的材料。

3）第三类　催化毒性的材料。

对于次磷酸钠化学镀镍浴，元素周期表中第Ⅷ族中氢析出反应低超电势的金属，像铂、铱、锇、铑、钌以及镍，均属于第一类本征催化活性的材料。这些金属可以直接化学镀镍。



表 8.4-4　化学镀镍故障的排除方法

问题	原因	对策
镀液分解	1）镀液温度太高 2）pH 值过高引起沉积 3）局部过热 4）槽壁或设备内壁被镀上化学镍层 5）催化剂带入污染 6）在操作温度下，一次补充添加量太大 7）剥离的镀层碎片 8）镀浴中落入污染物，灰尘 9）稳定剂带出损失	1）转槽过滤，降温至正常操作范围 2）转槽过滤，用 10% H_2SO_4 调整 pH 值至正常值 3）转槽过滤，使用加热速度较慢的加热器等防止过热 4）转槽过滤，用 1:1 硝酸清洗、钝化设备内壁 5）转槽过滤，加强镀前清洗 6）转槽过滤，在搅拌下少量多次地补充添加 7）转槽过滤，清理挂具 8）转槽过滤，改善车间清洁度 9）转槽过滤，适当添加少量稳定剂
镀层结合强度差或起泡	1）表面处理不当 2）前处理清洗不够 3）铝件锌酸盐化不当 4）金属离子污染 5）有机物质污染 6）工件镀前生锈 7）热处理不当	1）改进脱脂、酸洗工序 2）改进清洗工序 3）分析浸锌溶液，改进浸锌工艺 4）大面积假镀除去杂质或更换部分镀液 5）用活性炭处理镀浴 6）缩短工件转移时间 7）按规范进行热处理
镀层粗糙	1）镀浴中悬浮不溶物 2）镀前清洗不够 3）pH 值过高 4）镀槽或滤芯污染 5）络合剂浓度偏低 6）工艺用水污染 7）工件残留磁性	1）转槽过滤，检查滤芯，找出微粒污染源 2）改进清洗工艺 3）用 10% H_2SO_4 调整 pH 值至正常 4）转槽过滤，清洗镀槽或更换滤芯 5）减少带出损失；检查补充调整量 6）使用合格的去离子水 7）镀前应作消磁处理
镀层针孔	1）镀浴中悬浮不溶物 2）槽负载过大 3）有机物污染 4）金属离子污染 5）搅拌不充分	1）转槽过滤，检查滤芯，找出微粒污染源 2）减少装载量 3）用活性炭处理镀浴 4）大面积假镀除去杂质或更换部分镀浴 5）改进搅拌方式，选用工件搅拌
漏镀	1）金属离子污染 2）基体金属影响（如含铅合金） 3）镀浴过稳定（金属离子稳定剂过量）	1）大面积假镀除去杂质或更换部分镀液 2）镀前预闪镀铜或闪镀镍 3）大面积假镀除去或者更换部分镀液
镀层花斑和气带	1）搅拌不充分 2）表面预处理不当 3）金属离子污染 4）工件表面残留物 5）“彗尾”，气带	1）改进搅拌强度或方式 2）改进前处理工序，加强清洗 3）大面积假镀去杂质或更换部分镀液 4）改进镀前清洗工序，使用不含硅酸盐的清洗剂 5）重新安排槽内工件吊挂位置，改进搅拌方式
镀层灰暗失光	1）镀后清洗水污染 2）表面前处理不当 3）镀液 pH 值，温度太低 4）还原剂浓度太低 5）镍离子浓度太低 6）有机物污染 7）金属离子污染 8）光亮剂带出损失	1）改进镀后清洗水质；如有可能末道清洗用去离子水 2）改进脱脂、酸洗工序，加强清洗工序 3）用稀 NaOH（或 NH_4OH）调整，升温至正常范围 4）分析镀浴，补充还原剂至正常浓度 5）分析镀浴，补充镍离子至正常浓度 6）用活性炭处理镀浴 7）大面积假镀除去杂质，或更换部分镀液 8）适量补充光亮剂
无镀速	1）稳定剂浓度过高 2）表面未活化 3）基体非催化性 4）镀浴 pH 值，温度太低 5）金属离子污染	1）更换部分镀浴 2）改进镀前酸洗、活化方式 3）镀前表面催化处理，闪镀镍，浸胶钯等 4）用稀 NaOH（或 NH_4OH）调整，升温至正常范围 5）大面积假镀除去杂质，或更换部分镀浴
镀浴中出现絮状物	1）镀浴 pH 值过高 2）镀浴中络合剂浓度太低 3）补充添加速度太快 4）镀浴老化	1）用 10% H_2SO_4 调整 pH 值至正常 2）添加适量络合剂 3）在搅拌下少量多次地补充添加 4）更换部分镀浴或废弃镀浴
镀浴 pH 值变化快	1）前处理溶液带入污染 2）槽负载过大 3）镀浴 pH 值超出缓冲范围	1）改进镀前清洗工序 2）减少装载量 3）检查、调整 pH 值至最佳操作范围之内
镀浴中镍离子消耗快	1）槽壁或设备上镀上化学镍层 2）槽负载过大 3）镀浴带出损失太大 4）镀浴分解	1）转槽过滤，用 1:1 硝酸清洗，钝化槽壁或设备 2）减少槽装载量 3）改进工件出槽速度，滴尽镀液，然后转移清洗 4）转槽过滤，分析调整镀液或废弃镀浴
镀速低	1）镀浴温度偏低 2）镀浴 pH 值偏低 3）镍离子或还原剂浓度偏低 4）金属离子稳定剂浓度太高 5）镀液老化	1）升温温度至正常范围 2）用稀 NaOH（或 NH_4OH）调整 pH 值至正常 3）分析镀浴，分别补充调整镍离子或还原剂浓度至正常 4）大面积假镀除去或者更换部分镀浴 5）更换部分镀浴



大多数材料属于第二类，即无催化活性的材料。这些材料表面不具备催化活性，必须通过在它表面沉积的第一类本征催化活性的金属，使这种表面具有催化活性之后才能引发化学沉积。第二类无催化活性材料又可分为如下三种。

1）比镍活泼的金属材料　如铁金属材料浸入化学镀浴时，由于置换反应开始在铁表面上沉积镍，成为引发化学镀反应的成核中心，继而使化学镀镍反应在大面积上持续进行。电位比镍负的金属，除铁之外，还有铝、铍、钛等，但是在生产实践中，为获得足够的镀层结合强度，并不采用像处理铁金属材料那种直接的方式。

2）比镍稳定的金属　如铜、银、金等，这些材料的表面上不可能在镀浴中发生置换反应而沉积镍，因此必须通过施加阴极脉冲电流或者使被镀表面与一片比镍活泼的金属接触，以便被镀表面沉积上镍从而引发化学沉积反应。

3）非金属材料　这些材料必须预先在表面上沉积第一类本征催化活性金属，如浸胶体钯等方法，才能进行化学镀镍。

铅、镉、铋、锑、锡、钼、汞、砷、硫均属于第三类催化毒性材料。

基体合金成分中含有这些元素超过某一百分数时，假若浸入镀浴，不仅基体表面不可能镀上，还会溶解而且进入镀浴的这些材料的离子将阻滞化学镀镍反应，甚至停镀。因此这类材料进入化学镀浴之前必须进行预镀，如采用电镀镍或其他方式在其表面形成一层具有足够厚度的完整致密的预镀层；即一方面预镀层具有引发化学镀镍的催化活性，另一方面阻止催化毒性元素的溶出。

基体材料对于化学镀镍反应的催化活性及其分类也不是一成不变的。基体材料在不同的镀浴中具有不同的催化活性，特别是受还原剂和镀浴 pH 值的影响很大。例如金属钴在碱性次磷酸钠化学镀浴中具有本征催化活性，属于第一类材料。在次磷酸钠镀浴中属于第二类材料的铜、钼、钨、金、银和石墨等基体材料在硼氢化钠镀浴中可以直接催化沉积。化学镀浴对基体材料的影响也是应该考虑的重要因素之一；镁、铝、锌、铜等是在强碱性镀浴中易腐蚀的基体材料，上述有色金属在中性或弱酸性的胺基甲硼烷镀浴中沉积镍硼合金是比较有利的。同样，某些不耐温的非金属材料，如塑料等应该采用低温化学镀浴进行施镀。

基体金属的镀前处理如消除应力，是否需要镀复底层等参考文件 GB/T 13913—1992。

4.2　镀前处理须知

化学镀镍的对象是具体的工件，进厂待镀的工件状况，包括工件材质、制造或维修方法，工件尺寸和最终使用情况是不同的；因此前处理方法应有所不同。在确定正确的前处理工艺流程时，必须对工件状况有充分的了解。

1）合金类型　为保证镀层足够的结合力以及镀层质量，必须鉴定基体材质。某些含有催化毒性合金成分的材料在镀前处理时加以表面调整，保证除去这些合金成分后才能进行化学镀镍。比如：铅（含铅钢）、硫（硫化钢）、过量的碳（高碳钢）、碳化物（渗碳钢）等。因为这些物质的残留会产生结合力差和起泡问题。而且，在未除净这些物质的表面，镀层会产生针孔和多孔现象。另一种处理方法是在镀前采用预镀层的方法隔离基体材料中有害合金元素的影响。在不清楚待镀工件材质又不可能进行材料分析的情况下，必须进行预先试验，试镀合格后方可处理工件。

2）工件的制造历史　渗碳、渗氮、淬火硬化以提高表面硬度是钢件表面状况重要的变化途径之一。通常化学镀镍在硬度范围 HRC58～62 的铁件表面上镀层的结合力是难以合格的。一方面，上述硬度范围的工件必须采用特别的清洗方法，即在含氰化物的溶液中周期换向电解活化或其他合适的电解清洗，以便溶解除去表面的无机物质诸如碳化物。

另一方面，在施镀中产生的表面应力，诸如航天工业用的表面有较高张应力的工件，必须在镀前镀后进行去应力处理，以获得合格的结合力。在制造过程中工件表面大量难以除去的机械润滑油和抛光剂等也必需在镀前清除干净。

3）工件维修历史　工件维修时为除去表面的有机涂层、铁锈或氧化皮，采用喷砂处理，这种工件是化学镀前最难处理的。因为这些工件表面不仅嵌进了残留物质，而且腐蚀产物附着得很牢。在这种情况下，应先采用机械方法清洁表面，以保证后续化学清洗和活化工序的质量。为除去工件表面嵌进的油脂和化学脏污，有时预先烘烤工件十分有效，尽管这不是惟一的清除方法。

4）工件几何尺寸　许多工件的几何尺寸妨碍了采用某些前处理技术，如大尺寸的容器以及内表面积很大的管件就是如此。通常清洗和活化钢件应包括电解清洗和活化，在上述情况下，应采用机械清洗、化学清洗和活化更为可行。

对于具有不通孔和形状复杂的零件，需要加强清洗工序以解决除去污垢、氢气泡逸出和溶液带出的问题。在工件吊挂和放置方法上也应考虑解决上述问题。

5）工件非镀面的屏蔽　许多工件要求局部化学镀镍，因此必须采用屏蔽材料将非镀部分保护起来。屏蔽材料可用压敏胶带和涂料等；对于大批量工件，有时可以设计专用塑料工装夹具代替屏蔽材料，且省工省时。屏蔽材料必须耐温、耐化学品，不得污染镀液；因此，在使用一种新的屏蔽材料之前，必须进行充分的试验。

6）化学清洗　浸洗是化学镀前处理的重要步骤之一，其重要的功能在于清除工件表面的污垢。为保证清洗效果，通常使用清洁剂、机械搅拌和加温。采用碱性清洗剂时必须加热至 65～85℃，以便彻底清除污垢，大多数碱性清洗采取浸洗并且强力搅拌；也可以采用喷淋清洗方式。市售的浸洗清洁剂的质量和去污能力差异很大，因此根据工件污染程度选用清洁剂是很重要的。

7）电解清洗　电解清洗是化学镀镍活化处理前的末道清洗方法。

直流电解清洗即阴极电解清洗的优点在于工件表面产生大量氢气增加了洗涤效果；其缺点在于工件带负电，因而吸附清洗溶液中的铜、锌和其他金属离子、皂类和某些胶体物质，在工件上形成疏松的电极泥以致带出。

电解清洗时采用周期换向电流，当工件为阳极时，迫使工件表面带正电荷的离子和污垢脱离。而且工件表面生成的氧气有利于有效地洗涤掉嵌牢在工件上的污垢，由清洗溶液中的清洁剂去润湿污垢，乳化置换掉污垢。

8）水洗　两个前处理工序之间的水洗工序，目的在于防止上道工序带出的溶液对下道工序溶液的污染和从工件表面清除污垢、金属离子污染和电极泥，以保证镀层结合力合格。水洗工序进行得好坏与设计出一个好的工艺流程是很重要的，应避免共用漂洗，即回头至先前用过的槽中漂洗的现象出现。

9）浸酸　浸酸是为了除去工件表面的锈、氧化皮等。浸酸步骤并不能除去工件表面的油污。应注意多孔工件，如铸铁件，孔中滞留酸液会造成化学镀镍层起泡。浸酸的另一个危险是工件表面生成浮锈，如果在下一道工序不清除掉则会造成镀层结合力不佳。

10）活化　化学镀镍前工件的活化有多种方法，包括在特殊的溶解中电解活化（周期换向或阳极电流）或者浸酸活化；另外，有时采用工件预镀镍活化。

浸酸活化是处理大批碳钢件的简便方法。然而，浸酸活化使得化学镀镍前工件生锈的可能性增加。因此必须控制工

件转移时间，即浸酸后水洗至进入化学镀镍槽前所经历的时间越短越好，一般不得超过 5 min。当镀大件时，像大型容器和工件，控制转移时间尤为重要。有时可以通过浸酸，选择性地溶解除去基体材料表面有害的合金成分。

4.3 碳钢和低合金钢的前处理

在化学镀镍加工对象中，以碳钢和低合金钢工件最为普遍。虽然有各种不同的镀前处理方法可供选择，但是参考规范化的工艺总是有益的。典型的碳钢和低合金钢工件的前处理工序如下所叙，有关前处理溶液的组成和使用方法见表 8.4-5。

1）化学脱脂　含清洁剂的碱性脱脂浴，70～80℃，10～20 min。

2）热水清洗　70～80℃，2 min。

3）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

4）电解清洗　含清洁剂的碱性脱脂浴，70～80℃。

5）热水清洗　70～80℃，2 min。

6）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

7）浸酸活化　室温，1 min。

8）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，1 min。

9）去离子水洗或预热浸洗　70～80℃，3 min。

10）化学镀镍　按镀浴工艺参数操作。

11）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

12）干燥。

对于有锈蚀或氧化皮的工件，应在初步脱脂之后，采用喷砂或钢丝刷子除净锈蚀和氧化皮。钢铁件酸洗活化时间不宜过长，若采用盐酸酸洗后，工件表面出现不易除净的黑色污泥状物时，则建议采用表 8.4-5 中方法 2 进行除污处理。当工件基体碳含量大于 0.35%，或者合金成分含量较高时，可考虑在镀前采取表 8.4-5 闪镀镍（1）所列，预先在工件上电镀一薄层镍的活化方式，这种方法有利于保证化学镀镍与工件基体的结合强度。

4.4 铸铁件的镀前处理

铸铁有许多种类，常见铸铁件为灰铸铁，碳含量 2%～4%，主要以石墨相存在。铸铁件表面疏松多孔，特别是当铸造质量不高的情况下，铸铁件表面缺陷尤为突出，因此，铸铁化学镀镍比较困难，废品率较高。主要表现在镀层结合强度差，镀层孔隙率高，镀件容易返锈。因此铸铁件的前处理应十分仔细。灰铸铁的典型前处理如下。

1）化学脱脂　含清洁剂的碱性脱脂溶液（如表 8.4-5），70～80℃，时间 10～20 min。

2）热水清洗　70～80℃，2 min。

3）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

4）电解清洗　含清洁剂的碱性脱脂溶液（如表 8.4-5），70～80℃，工件阳极，电流密度 3～5 A/dm^2，时间 2 min。

5）热水清洗　70～80℃，2 min。

6）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

7）浸酸活化　稀硫酸，10%体积比，室温，15～30 s。

8）冷水清洗　两次逆流漂洗或喷淋，室温，1～2 s。

9）重复步骤 4）～8）。

表 8.4-5　常用镀前处理溶液组成及工艺条件

序号	名称	化学成分/$g \cdot L^{-1}$		工 艺 条 件
1	碱性脱脂浴	Na_2CO_3 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ NaOH 非离子型表面活性剂	35～45 15～30 7.5～15 7.5	电流密度：阳极 30～55 A/dm^2 温度：60～90℃ 时间：15～30 s 对于高镍钢不宜采用阳极电解清洗，否则会钝化
2	去污浴	NaOH NaCN EDTA 四钠盐	120 120 120	电流密度：5.5 A/dm^2 阳极或周期反向 7～10 s 温度：室温 时间：30～60 s
3	镍及不锈钢表面活化浴	H_2SO_4（94%～96%）	60%	阴极：铅板 电流密度：10～16 A/dm^2 温度：室温 时间：60 s
4	闪镀镍浴（1）	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ HCl（30%～33%）	240 320 mL/L	阳极：镍板 电流密度：3.5～7.5 A/dm^2 时间：2～4 min
5	闪镀镍（2）	氨基磺酸镍 硼酸 盐酸（20Be′） 氨基磺酸 pH	320 30 12 mL/L 20 <1.5	阳极：镍板 阳板与阴极面积比：1:1 电流密度：1～10 A/dm^2 温度：室温 时间：1～5 min
6	闪镀镍（3）	醋酸镍 硼酸 羟基乙酸（70%） 糖精 醋酸钠 pH 值	65 45 65 mL/L 1.5 50 6.0	阳极：镍板 电流密度：2.7 A/dm^2 温度：室温 时间：5 min



10）去离子水洗或预热浸洗 70～80℃，2 min。

11）化学镀镍 按镀浴工艺参数操作。

12）冷水清洗 两次逆流漂洗或喷淋，2 min。

13）干燥。

对于铸造质量较好的铸件，步骤 9）可省略。铸件酸洗时间不宜过长，否则造成工件表面碳富集，在镀层与基体之间形成夹心层，降低镀层结合强度。也有参考文献报道，在氧化性的酸中，大电流阳极电解活化铸铁的前处理工艺，工序简述如下。

1）脱脂清洗。

2）电解活化 硫酸，60%，体积比，室温，工件阳极，电流密度：10～20 A/dm²；时间 30 s。

3）清洗。

4）化学镀镍。

4.5 不锈钢、高合金钢的镀前处理

由于不锈钢和高镍、铬含量合金钢的表面上有一层钝化膜，若按常规钢铁件表面预处理的方式进行前处理，化学镀层的结合强度很差。在不锈钢、高合金钢件碱性脱脂之后，可采用表 8.4-5 中方法 3。在浓酸中进行阳极处理，以改善镀层的结合强度。为可靠起见，应采用表 8.4-5 中方法 4，进行预镀镍进行活化。典型的前处理工艺如下。

1）化学脱脂 碱性脱脂浴，表 8.4-5 中方法 1。

2）热水清洗 70～80℃，2 min。

3）冷水清洗 二次逆漂洗或喷淋，室温，2 min。

4）电解清洗 碱性脱脂浴，表 8.4-5 中，方法 1，但工件为阴极。

5）重复步骤 2）～3）。

6）预镀镍活化 闪镀浴，表 8.4-5 中方法 4。

7）冷水清淋 二次逆流漂洗或喷淋，室温，1 min。

8）去离子水洗或预热浸洗 70～80℃，2 min。

9）化学镀镍 按镀浴工艺参数操作。

10）冷水清洗 二次逆流漂洗或喷淋，2 min。

11）干燥。

4.6 铜及铜合金的镀前处理

在次磷酸钠为还原剂的化学镀浴中，铜属于非催化性金属；因此，铜及铜合金工件与钢铁件前处理的主要不同之处在于活化工序。铜件化学镀前的活化方法有多种。

1）用已经活化的具有催化活性的金属，如铁丝，接触进入镀浴中的工件。

2）铜工件带电入镀浴，阳极为镍板，铜工件阴极，槽电压 1～2 V，时间 30～60 s。

3）铜工件预浸氯化钯溶液（Pd：0.01～0.1 g/L），催化活化。

4）预镀镍活化，表 8.4-5 中方法 4。

对于纯铜和黄铜工件，特别是小型工件，镀前活化方法 1）是简单有效的。然而对含有催化毒性元素的铜合金（如铅黄铜等）则建议使用其他活化方法。对于形状复杂的工件，采用活化方法 3）比较合理；但是浸钯之后，镀前应彻底清洗，要防止钯离子带入化学镀浴。预镀镍活化法可十分有效地防止黄铜中有害金属离子溶出而污染化学镀浴；而且对于保证镀层结合强度是有利的；但是由于电镀受电场分布影响，分散能力差；对于复杂形状的工件，如深孔、不通孔的内表面难以获得预镀镍层。铜及铜合金典型的前处理工序如下。

1）化学脱脂 碱性化学脱脂浴[①]，70～80℃，10～20 min。

2）热水清洗 70～80℃，2 min。

3）冷水清洗 二次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

4）电解清洗 碱性化学脱脂浴，50～60℃，阴极，5 A/dm²，2 min。

5）重复步骤 2）～3）。

6）预镀镍活化 闪镀浴，如表 8.4-5 中方法 4。

7）冷水清洗 二次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

8）去离子水洗或预热浸洗。

9）化学镀镍 按镀浴工艺参数操作。

10）冷水清洗 二次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

11）干燥。

4.7 铝及铝合金的镀前处理

铝及铝合金的密度小，导热导电性能较好，是一种高强度/重量比的材料；然而，铝及铝合金本身却存在易腐蚀、不耐磨、接触电阻大、焊接难等缺点。由于采用阳极氧化、涂装、电镀等表面保护技术，促进了铝和铝合金的广泛应用。化学镀镍作为铝和铝合金理想的表面改性技术之一，其重要性正在不断增加。铝是一种难镀的金属基体；由于铝与氧有很强的亲合力，铝基体表面极易生成氧化膜，这种自然氧化膜与其表面覆盖层的结合强度很差。为克服这个问题，至今已经研究开发了数目难以统计的工艺方法，归纳起来有以下三种技术途径。

在通常的脱脂清洗、刻蚀活化工序之后：

1）通过专门的浸镀溶液处理 利用浸镀浴的腐蚀性，除去铝的氧化膜；在受控置换反应下，在铝件表面浸镀上一层尽可能薄的、比较不容易氧化的中间金属层；浸镀层是暂时性的或过渡性的，如浸锌法、浸镍法；然后转入预镀层工序，如预电镀镍或预化学镀镍。

2）在铝合金表面形成特殊结构的人为氧化膜 防止铝的氧化，提高后续镀层的结合强度，如磷酸阳极氧化法。

3）直接化学镀镍。如某些弱碱性化学镀浴法等。

至今为止，研究开发和已经生产验证的工艺方法相对集中于采用浸锌-预镀层方法。典型的铝和铝合金前处理工序如下所述，有关前处理溶液化学组成和工艺条件列入表 8.4-6。

1）化学脱脂 少或无腐蚀性的脱脂浴，如表 8.4-6 中方法 1。

2）冷水清洗 二次逆流漂洗或喷淋，室温，2 min。

3）酸洗 如表 8.4-6 中的方法 2。

4）重复步骤 2）。

5）浸锌（第一次） 如表 4-6 中的方法 3。

6）冷水清洗。

7）退锌 如表 8.4-6 中的方法 2。

8）冷水清洗。

9）浸锌（第二次） 如表 8.4-6 中的方法 3，但时间较短。

10）冷水清洗。

11）预镀镍活化 如表 8.4-6 中的方法 5 或方法 6。

12）冷水清洗。

13）去离子水洗或预热浸洗 70～80℃，1 min。

14）化学镀镍 按化学镀镍浴工艺参数操作。

15）冷水清洗。

16）干燥。

由于铝和铝合金工件的加工成型方法以及化学成分不同，其前处理工艺方法应该相应变化。比如对于高硅含量的铸铝合金，建议将上述典型前处理工序，步骤 3 的酸洗浴改用硝酸与氢氟酸的混合酸（3:1 体积比）。为提高浸锌法对

① 用于铜和铜合金工件的碱性脱脂浴中，较之表 8.4-5 中方法 1，不含或少含氢氧化钠。



表 8.4-6　铝及铝合金前处理溶液组成及工艺条件

序号	名称	化学组成/g·L⁻¹		工艺条件
1	碱性脱脂浴	碳酸钠（无水） 磷酸三钠（无水）	25 25	温度：60～80℃ 时间：1～3 min
2	酸洗浴（退锌浴）	硝酸（$d \approx 1.42$ g/cm³）	50%	温度：室温 时间：30～90 s
3	浸锌浴（1）	氢氧化钠 氧化锌 酒石酸钾钠 三氯化铁 硝酸钠	50 5 50 2 1	温度：15～27℃ 时间：30～60 s
4	浸锌浴（2）	氢氧化钠 氧化锌 酒石酸钾钠 三氯化铁 硝酸钠	120 20 50 2 1	温度：20～25℃ 时间：10～30 s （适用于快速生产）
5	闪镀镍浴（1）	硫酸镍 硫酸铵 氯化镍 柠檬酸 葡萄糖酸钠	142 34 309 140 30	阳极：镍板 电流密度：9.5～13 A/dm² 时间:30～45 s,然后降低电流密度至4～5.5 A/dm² 3～5 min，温度：57～66℃
6	闪镀镍浴（2）	同表 8.4-5 中方法 6		

于各种铝合金的适用性，人们进行多年持续的研究开发，并多数称之为合金化浸锌的商品浴已经由工业生产证实：这些商品浴对于宽广的铝合金成分范围适用性好，镀层结合强度和成品率较高。据参考文献报道：这种合金化浸锌膜很薄，约 0.5 μm；其主要化学成分除锌之外，还含 12%～30% 的铜、镍和铁合金元素；这种商品浸锌浴的缺点在于含有氰化物，因此在操作时应十分小心。出于环境和生态保护的目的，无氰、无氟、无硝酸盐合金化浸锌工艺正在研究开发之中。

4.8　镁及镁合金的镀前处理

镁和镁合金是另一类高强度/重量比材料，在一般酸碱介质中极易腐蚀，因此必须采用特殊的镀前处理方法，典型的镁和镁合金前处理工艺简述如下，有关前处理溶液和工艺条件列入表 8.4-7。

1）化学脱脂　参考采用表 8.4-7 中方法 1。
2）冷水清洗。
3）酸洗　酸洗浴，如表 8.4-7 中方法 1 或方法 2。
4）冷水清洗。
5）活化　活化浴，如表 8.4-7 中方法 3。
6）冷水清洗。
7）浸锌　浸锌浴，如表 8.4-7 中方法 4。
8）冷水清洗。
9）闪镀铜　预镀铜浴，如表 8.4-7 中方法 5。
10）冷水清洗。
11）去离子水洗或预热浸洗。
12）预镀镍　预镀镍浴，如表 8.4-7 中方法 6。
13）冷水清洗。
14）去离子水洗或预热浸洗。
15）化学镀镍　按化学镀浴工艺参数操作。
16）冷水清洗。
17）干燥[❶]。

❶ 镀层结合强度要求不高时，步骤 7）～10）可以省略。

4.9　钛及钛合金的镀前处理

金属钛的密度接近铝，其强度和耐蚀性十分优良；可通过化学镀镍表面改性提高其耐磨性和可钎焊性。典型的钛和钛合金的前处理工艺如下所述，相关前处理溶液和工艺条件列入表 8.4-8。有关钛合金的特殊前处理和预镀后热处理提高结合强度的方法详见 ASTM B 481。

1）脱脂清洗　如碳钢前处理工序步骤 1）～6）。
2）酸洗　酸洗浴，如表 8.4-8 中方法 1。
3）冷水清洗。
4）浸蚀或电解浸蚀　浸蚀浴，如表 8.4-8 中方法 2、3 或 4。
5）冷水清洗。
6）预镀镍活化　闪镀镍浴，如表 8.4-5 中方法 5。
7）冷水清洗。
8）去离子水洗或预热浸洗。
9）化学镀镍　按化学镀镍浴工艺参数操作。

表 8.4-7　镁和镁合金前处理溶液组成及工艺条件

序号	名称	化学组成/g·L⁻¹		工艺条件
1	酸洗浴（1）	铬酐 硝酸铁 氟化钾	180 40 3.5	温度：16～28℃ 时间：15～180 s
2	酸洗浴（2）（适于精密件）	铬酐	180	温度：16～93℃ 时间：2～10 min
3	活化浴	磷酸（25%） 氟化氢铵	200 90	温度：16～28℃ 时间：15～120 s
4	浸锌浴	硫酸锌 焦磷酸钠 碳酸钠 氟化锂 pH 值	30 120 5 3 10.2～10.4	温度：79～85℃ 时间：5～10 min
5	预镀铜浴	氰化亚铜 氰化钠 酒石酸钾钠 游离氰化钠 pH 值	41 52.5 45 7.5 9.6～10.4	温度：54～60℃ 阳极：电解铜板 电流密度：初始 5～10 A/dm²，然后降至 1～2.5 A/dm²，时间:5～10 min
6	预镀镍浴	碱式碳酸镍 氢氟酸（40%） 柠檬酸 氟化氢铵 氨水（25%） 次磷酸钠 pH 值	10 6 mL/L 5.2 10 39 mL/L 20 4.5～6.8	温度：77～82℃ 时间：10～15 min

表 8.4-8　钛及钛合金前处理溶液化学组成和工艺条件

序号	名称	化学组成/g·L⁻¹		工艺条件
1	酸洗浴	氢氟酸（60%） 硝酸（68%）	25%（体积） 75%（体积）	温度：室温 时间：至冒红烟
2	浸蚀浴	重铬酸钾 氢氟酸（60%）	250 48 mL/L	温度:82～100℃ 时间:20 min
3	浸蚀浴（2）（选用于 3Al5Cr 钛合金）	重铬酸钾 氢氟酸（60%）	390 25 mL/L	温度:82～100℃ 时间:20 min
4	电解浸蚀浴（适用于 4Al4Mn 钛合金）	氢氟酸（71%） 乙二醇	19（体积） 81%（体积）	阴极：碳棒或镍板 电流密度:5.4 A/dm² 时间：至气泡停止后再持续 15～30 min 温度:55～60℃

10）冷水清洗。

11）干燥。

4.10 其他金属及非金属材料的镀前处理

其他难镀金属前处理工序可参考相关电镀前处理方法规范：

1）锌合金压铸件 ASTM 252。

2）铅和铅合金 ASTM 319。

3）钨和钨合金 ASTM 482。

4）钼和钼合金 ASTM 629。

5）塑料件的镀前处理 最适于表面金属化的工程塑料有ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）、聚苯醚、聚丙烯、聚碳酸酯、聚砜、聚酯、聚酰胺（尼龙）等等。某一种塑料有不同的等级型号，其可镀性能可能十分不同。ABS是应用最为普及的热塑型工程塑料；可镀级的ABS为接枝共聚物，其中丁二烯的含量约为18%～23%，在结构上，为聚丁二烯团状弹性体微粒均匀分散在树脂连续相之中。在化学刻蚀时，聚丁二烯被选择性溶除，从而在ABS表面形成均匀粗化的适于化学镀的形貌。

塑料件上化学镀成功与否，不仅与施镀工艺有关，而且与塑料件的设计与成型工艺密切相关。应仔细避免产生应力集中、变形；避免使用有害的脱膜剂；对于形状复杂的塑料件必须注意模具设计、模制温度、注模速度等成型工艺参数。

ABS塑料的前处理 ABS塑料的化学镀前处理典型工艺流程共有6个步骤：

① 塑料件去应力；

② 脱脂；

③ 表面粗化（化学刻蚀）；

④ 表面调整（中和、还原）；

⑤ 预浸、催化、解胶；

⑥ 化学镀。

ABS塑料件可在60～75℃下，热处理2～4 h去应力。在一种称为整面剂，体积比为20%～25%的丙酮水溶液中浸泡30 min，据称可消除工件表面应力兼有脱脂作用。

ABS塑料件脱脂可在钢铁件碱性脱脂液中进行，操作温度70℃以下；脱脂后应热水清洗、除净工件表面的碱液。

ABS塑料表面粗化基本上不采用机械粗化或溶剂粗化法，可能采用的化学粗化（刻蚀）法有四类：分别以铬酸、硫酸、磷酸或碱性高锰酸钾为主的溶液。迄今，工业界应用较为普及的是高铬酸型工艺，其刻蚀溶液组成及工艺条件如下：

铬酐	CrO_3	250～400 g/L
硫酸	H_2SO_4（密度1.84 g/cm³）	200～300 mL/L
水		余量
温度		50～65℃
时间		10～30 min

在上述组成范围内，溶液中的铬酐处于饱和状态。化学粗化后的ABS塑料表面的镀层结合力良好。在实际操作中，应注意溶液成分的补充，特别是硫酸的含量不能太低。高铬酸型化学粗化工艺比较成熟可靠，但是，应注意生产含铬废水的回收和再生，防止六价铬的污染。

经过化学粗化后的ABS塑料工件必须经过充分的清洗处理，以防止工件表面残留的六价铬污染催化剂溶液。通常使用稀碱液中和，也有使用亚硫酸盐、稀盐酸溶液还原除去六价铬。

ABS塑料件化学镀前的预浸、催化、解胶以及化学镀铜工艺控制的重点内容与印制电路板化学镀铜相类似，详见前面的有关介绍。由于ABS为热塑型材料，化学镀铜或化学镀镍时操作温度不宜太高，镀液温度不要超过70℃，以免工件变形。

其他塑料件的前处理 塑料件镀前处理工艺流程也与之相似，不同的塑料表面镀前处理之间的差别主要表现在化学粗化的溶液组成和工艺条件，原因是不同塑料的耐溶剂性能和抗氧化性能存在着差异。几种常用工程塑料的镀前化学粗化工艺列入表8.4-9。由于工程塑料、包括高分子复合材料在内品种繁多，同种材料之中存在着不同厂商和牌号的差异；因此表中所列化学粗化方法仅供参考。生产实施前必须经过工艺试验，是一项很重要的原则。

表8.4-9 几种常用工程塑料件化学粗化溶液组成及工艺条件

塑料名称	去应力温度/℃	粗化工艺	
聚丙烯（PP）	80～100	（1）松节油	40～50 mL/L
		非离子型表面活性剂	60～70 mL/L
		温度/℃	65～85
		时间/min	15～35
		（2）硫酸（密度1.84 g/cm³）	600～700 mL/L
		铬酐	10～15 g/L
		温度/℃	70～85
		时间/min	10～30
聚乙烯（PE）	50～60	硫酸（密度1.84 g/cm³）	500～600 mL/L
		铬酐	5～7 g/L
		温度/℃	60～70
		时间/min	15～30
聚氯乙烯（PVC）	50～60	（1）环己酮	400 mL/L
		乙醇	600 mL/L
		温度/℃	15～30
		时间/min	1～5
		（2）硫酸（密度1.84 g/cm³）	300 mL/L
		铬酐	260 g/L
		温度/℃	60～70
		时间/h	1～2
		（3）盐酸	500 mL/L
		温度/℃	15～30
		时间/min	5～10
聚酰胺PA（尼龙1010）（尼龙66）	90～100	硫酸（密度1.84 g/cm³）	500～600 mL/L
		铬酐	100～120 g/L
		温度/℃	15～30
		时间/min	1～5（尼龙1010） 0.5～1（尼龙66）
聚酰胺PA（尼龙6）	90～100	硫酸（密度1.84 g/cm³）	300 mL/L
		铬酐	50～70 g/L
		温度/℃	15～30
		时间/s	10～30
聚对苯二甲酸二乙酯（PET）	—	氢氧化钠	200 g/L
		丙二醇	150 mL/L
		温度/℃	60～70
		时间/min	5～10
聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）	80	硫酸（密度1.84 g/cm³）	450 mL/L
		磷酸	200 ml/L
		温度/℃	30
		时间/min	3～10



续表 8.4-9

塑料名称	去应力温度/℃	粗化工艺	
聚苯乙烯（PST）	70	(1) 丙酮 温度/℃ 时间/min (2) 重铬酸钾 硫酸(密度 1.84 g/cm³) 温度/℃ 时间/min	80～100 mL/L 15～30 1～4 20 g/L 500～600 mL/L 60～70 5～15
聚碳酸酯（PC）	110～120	(1) 丙酮 温度/℃ 时间/min (2) 硫酸(密度 1.84 g/cm³) 铬酐 温度/℃ 时间/min	80～100 mL/L 15～30 至表面稍微发白 190～200 mL/L 400 g/L 90～93 10～30
聚砜（PSF）	160	二氯乙烷	400 mL/L
聚苯醚（PPO） 聚硫醚（PPS） 聚芳砜（PAS）	110～120 160	(1) 丙酮 温度/℃ 时间/min (2) 硫酸(密度 1.84 g/cm³) 铬酐 温度/℃ 时间/min	600～700 mL/L 15～30 1～5 800～850 mL/L 50～70 g/L 70～80 5～15
聚砜（PSF）	160	(1) 乙醇 温度/℃ 时间/min (2) 硫酸(密度 1.84 g/cm³) 铬酐 温度/℃ 时间/min	600 mL/L 15～30 1～5 160 mL/L 350 g/L 60～70 5～20
酚醛塑料（PF） 环氧树脂（EP） （玻璃钢）	100～120	硫酸（密度 1.84 g/cm³） 氢氟酸（40%） 温度/℃ 时间/min	550～750 mL/L 140～300 mL/L 50～70 5～10

6）陶瓷、玻璃等材料的镀前处理　陶瓷、玻璃和人工晶体等属于无机非金属材料，随着高新技术的发展，有时需要在这些无机材料表面实现导电和电连接，如陶瓷基印制电路板等。有时需要将陶瓷与金属、陶瓷与陶瓷牢固地黏接在一起，如多层陶瓷基芯片的封装、电子真空件的封接等。这些材料，特别是先进无机材料表面的金属化已成为特别重要的工艺技术。化学镀是表面金属化的方法之一，无机非金属材料的化学镀前处理同样经历脱脂清洗、刻蚀粗化、表面催化活化等步骤，但是，由于陶瓷、玻璃材料的种类繁多，其组织结构、理化性质不同，因此，镀前处理工艺变化很大。

陶瓷、玻璃工件的脱脂清洗可按常规溶剂脱脂或碱液脱脂。在含有低泡表面活性剂的水溶液中超声清洗，对于提高形状复杂、多孔的工件表面的清洁度是有利的。

陶瓷、玻璃工件化学刻蚀溶液的组成和工艺条件如表 8.4-10。表中刻蚀配方 1，2 适用于素烧陶瓷；上釉陶瓷可先在配方 2 溶液中刻蚀，然后转入配方 3 溶液中继续刻蚀。配方 4 刻蚀液适用于高铝瓷；高纯氧化铝（≥96%）陶瓷可采用配号 5 刻蚀方法，即先在 10% NaOH 溶液中浸渍 10 min，然后将工件转入马弗炉中，在 450℃下烘烤 15 min 以便表面产生一薄层的熔融的 NaOH 刻蚀陶瓷，取出冷却至室温后洗净干燥。

表 8.4-10　陶瓷、玻璃化学刻蚀溶液组成及工艺条件

溶液组成/mL·L⁻¹或/g·L⁻¹		1	2	3	4	5	6	7
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$						30	
铬酐	CrO_3	70						
氢氟酸	HF(40%)	125	100	200				275
氟化铵	NH_4F		40					
硫酸	H_2SO_4(98%)	230					1 000	
硝酸	HNO_3(65%)			600				
氢氧化钠	NaOH				100	100		
水		余量	余量	余量	余量	余量		余量
温度/℃		室温	室温	室温	室温	室温～450	室温	室温
时间/min		1～30	3～40	1～30	30	10/15	10～30	0.5～5

玻璃工件可先在配方 6 强氧化性溶液中浸渍，以便除净表面可能残留的有机物，水洗后转入配方 7 溶液中，控制刻蚀时间至所需表面粗糙度为止。

陶瓷、玻璃件镀前表面催化活化处理的常规工艺方法分别介绍如下。

① 浸钯。经表面粗化处理洗净后的陶瓷、玻璃工件可采用二步法浸钯、浸胶钯或离子钯溶液的方法进行镀前表面催化处理。有关催化处理工艺过程，如预浸、催化、解胶各工艺步骤如前所述。

② 催化性涂料。一种高固体组分有机涂料，其中的固体组分主要为对于化学镀铜或者化学镀镍具有催化活性的金属铜或镍的微粉，连续黏接相为热固型或交联固化型有机树脂，其他成分还有辅助添加剂和有机溶剂；经过充分捏合或研磨后使之成为均匀的具有可涂布性的膏状或液状涂料。通过喷、刷或者丝网漏印的方式将催化性涂料涂覆在粗化处理过的陶瓷工件表面，涂料固化后成为具有可镀性的表面。这种涂料类似于电镀用的导电涂料，它将成为工件与镀层之间的中间层，因此，催化性涂层本身的物理性能及其与镀层和陶瓷基体两者之间必须具备足够的结合强度都是很重要的。

③ 银浆法。银浆法又称烧渗银法，是将预制好的银浆涂覆在陶瓷基工件表面，通过高温烧渗形成一层金属银；作为陶瓷基电子元器件上的电路，银的导电性能好，可在金属银层上直接焊接金属、电镀或化学镀铜增厚；银在以硼氢化钠为还原剂的化学镀镍溶液中具有本征催化活性；若需化学镀镍磷合金，则可通过施加阴极脉冲电流等方法，一旦银表面沉积上镍即引发化学沉积反应。

5　化学镀层后处理

化学镀镍工艺结束后必须立即清洗干燥，目的在于清除工件表面残留的镀液，保证镀层外观，防止工件表面被腐蚀。此外，根据不同目的，还有多种后续处理。

5.1　消除氢脆，提高结合力和硬度的镀后热处理

详见文件 GB/T 13913—1992。

5.2　提高镀层性能的后处理

镀后需要处理的镀层只占总镀层的一小部分。试验表明 200℃加热 1 h 的热处理方法还有益于改善镀层的耐点蚀能

力。低温短时间加热去除了 H_2、还继续保持镀层的非晶结构，同时，发生了最大的弛豫，使其体积缩小、密度增加、孔隙率下降。

1）铬酸盐钝化处理　铬酸盐封闭处理是提高化学镀镍层抗变色能力、延长耐盐雾试验时间及耐蚀性能的一种最简单而有效的方法。例如用 40 g/L H_2CrO_4 在 85℃下浸泡镀层 5 min；或 1%～10% CrO_3、77～85℃、浸泡 1～15 min；Ni-B 镀层用 20% CrO_3、60℃、浸泡 10 min，由于将镀层表面甚至基体全部钝化而提高了耐蚀性能。图 8.4-3 所示是不同铬酸盐处理工艺得到的镀层盐雾试验结果（5% NaCl）。专卖的钝化液中含成膜剂除了钝化外还有封闭成膜作用，故耐盐雾时间明显延长。

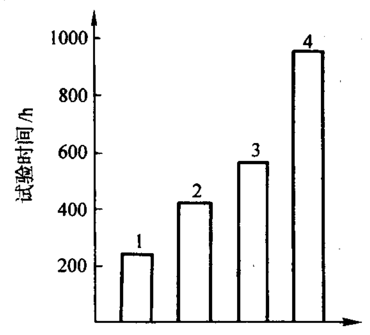


图 8.4-3　铬酸盐法镀后处理与耐盐雾试验能力

1—未处理；2—5% H_2CrO_4、60 s；3—5% $K_2Cr_2O_7$、60 s；4—专卖 H_2CrO_4 溶液（10 g/L）、60 s

在化学镀 Ni-P 层上涂有机涂料不仅可以改善耐蚀性，也有利于改善耐磨性。浸油或涂石蜡在提高镀层耐蚀性的同时还改善了它的润滑能力。经有机涂料等处理后镀层耐盐雾试验能力为：

镀态	24 h
铬酸盐处理	48 h
水基涂料	48 h
硅酸盐封闭	72 h
涂油或石蜡	216 h

2）镀覆阳极性镀层　在高磷化学镀镍层上再镀覆一薄层较低磷含量的化学镍层，形成双层化学镀镍结构。由于面层低磷化学镀镍的电极电位较低，成为牺牲阳极保护层，显著地提高了镀件的抗腐蚀性能。

同样，为了提高镀件的长期防腐蚀性能，在化学镀镍层上覆盖电镀锌、镉或者其他牺牲性阳极合金面层。甚至在镀覆锌、镉之后再进行较高温度下的热处理，目的在于提高镀层延展性，在不同金属层界面区可形成扩散层。实际应用结果证明采用这种后处理工艺技术后，钢铁件的抗海洋大气腐蚀寿命提高 10 倍左右。

3）表面功能化后处理　如改善导电性、磁记录性能、光反射或吸收性能等。在非磁性化学镀镍层表面真空溅射沉积一薄层（1～3 μm）高矫顽力的磁性材料，如钴基合金，形成高性能磁记录器件。计算机硬磁盘的制造工艺就是采用这种技术规范。

高密度印制电路表面选择性化学镀镍，然后在化学镀镍层表面上浸镀金或化学镀金 0.3～0.8 μm，将可大大提高表面电连接性能。

化学镀镍层在稀硝酸或某些专用氧化性介质中形成的表面转换膜，它具有良好的光学吸收和发射特性，被称之为“超级黑色膜”，特别适用于太阳能吸收装置。

6　化学镀镍层的退除

化学镀镍层的退除这种后处理工序是应该尽量避免的；然而，一旦出现不合格的镀层，往往不得不进行这种费时费工的退镀和重镀工作。由于化学镀镍层具有较好的耐化学品性能，因此，化学镀镍层的退除比电镀层要困难得多，对于高磷化学镀镍层尤其如此。不合格的化学镀镍层在被检查出来之后，应在热处理之前尽快进行退除；否则，镀层钝化后退镀会更加困难。

化学镀镍层的退除可采取机械切削、电解和非电解退镀等三种方法。镀层特别厚时，采用车削或磨削等机械加工方式除去镀层是比较省工省时的。电解退镀的速度也比较快，但是，上述两种退镀方法都不适用于工件几何形状复杂，尺寸精度要求较高的场合。非电解即化学退镀法无电场分布不均的影响，操作比较简单，因此，它是退镀的首选方法；事实上大多数不合格化学镀镍层是采用化学法退除的。在选择化学退镀工艺时应对退镀效率、退镀成本、环境保护和对基体金属的腐蚀性等因素进行综合考虑。

6.1　钢铁件上镀层的退除

通常化学镀镍工厂使用浓硝酸（密度 1.42 g/cm³）或者其稀释液在室温下退除钢铁基体上不合格的镀层。工件在浸入退镀液时，应保持干燥。退镀速率随着退镀液中硝酸的消耗而下降，因此，应当及时向退镀液中补充浓硝酸。使用硝酸退镀时有大量黄烟（NO_2）放出，退镀槽口应有抽气装置，集中送往废气洗涤塔处理。参考文献报道其他改进型的硝酸退镀浴见表 8.4-11 所示。

化学镀镍层的电解退除工艺并不多见。参考文献报道电镀镍层的电解退镀方法同样适合于化学镀层。

上述硝酸浴和电解退镀对钢铁基体的腐蚀程度较低，在大多数情况下，采用前述退镀工艺因而造成工件基体尺寸和表面粗糙度的差异都在用户的技术要求范围之内。然而，如果有缺陷镀层的零件十分贵重，或者表面尺寸精度要求较高时，则不能采用硝酸法退除镀层；应该采用对基体少甚至无腐蚀的退镀工艺（见表 8.4-11）。

表 8.4-11　改进型硝酸退镀浴　　%

化学成分	1（体积分数）	2（体积分数）	3（质量分数）
硝酸　HNO_3（密度 1.4 g/cm³）	70	41.5	>10.5
醋酸　CH_3COOH（98%）	30	—	—
氢氟酸　HF	—	24.5	—
双氧水　H_2O_2	—	—	<4.5
温度　/℃	室温	20～60	<35

表 8.4-12 是加热的碱性介质，对钢铁基体的腐蚀性很小。含氰化物退镀浴的退除速度较快，而且退镀后工件表面较干净，但是操作时必须严格遵守劳动安全保护和环境保护有关规定。化学退镀浴的另一个共同点是均含硝基有机化合物，而且用量较高，因为它们有较大的溶解度和较低的挥发

表 8.4-12　精密件上化学镀镍层的退除浴组成

化学成分/g·L⁻¹		1	2
硝基芳香族化合物①		60	60
氰化钠	NaCN	120～180	—
氢氧化钠	NaOH	25～30	60
乙二胺	$C_2H_4(NH_2)_2$	—	120
温度/℃		60～80	75～80

① 硝基芳香族化合物：硝基氯苯、硝基苯甲酸、硝基苯磺酸、硝基苯胺、硝基苯酚或硝基甲苯等化合物。



性；硝基有机化合物对镍、金等金属有较好的退除性能；而对钢铁基体的腐蚀速度却很慢。然而应当控制碱性退镀浴中的游离碱和镍络合剂的浓度不得太高，防止基体金属产生过钝化腐蚀，否则基体表面会出现针孔麻点。

6.2 不锈钢基体上镀层的退除

不锈钢和镍基合金上不合格的化学镀镍层的退除几乎全部采用硝酸退镀浴工艺。

6.3 铜及铜合金上镀层的退除

铜及铜合金基体上有缺陷的化学镀镍层的电解退除方法，据 Gawrilov 介绍，最好是在盐酸 5%体积比的稀溶液中进行，工件为阳极，槽电压 6 V，室温。为防止基体腐蚀，退镀浴中应添加缓蚀剂。

铜及铜合金基体上镀层的化学退镀浴见表 8.4-13。

表 8.4-13 铜及铜合金上镀层的退镀浴组成

化学成分		1	2①
硝酸	HNO_3（密度 1.42 g/cm^3）	33%（体积）	
硫酸	H_2SO_4（密度 1.84 g/cm^3）	66%（体积）	3%～4%
硫酸铁	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	5～10（g/L）	
间硝基苯磺酸钠			120（g/L）
硫氰酸钠	NaCNS		0.6（g/L）
温度/℃		室温	
装载量/dm^2·L^{-1}		1	

① 退镀后工件表面残留黑色阳极泥可在 15～30 g/L 的 NaCN 溶液中清除。

6.4 铝及铝合金上镀层的退除

铝及铝合金基体上化学镀镍层的最普及退除方法仍然是采用硝酸的 50%体积比的退镀浴。亦有报道采用硝酸含量更低并添加有一定量双氧水的退镀浴。

参考文献中报道铝及铝合金基体上镀层的电解退除工艺如下：

硫酸 H_2SO_4（密度 1.84 g/cm^3）kg/L	1070～1200
甘油 $C_3H_8O_3$ g/L	8～10
室温、铅阳极	
阳极电流密度 A/dm^2	5～10
槽电压 V	12

6.5 镁及镁合金上镀层的退除

电解退除镁合金上镀层的工艺：

HF	1%～5%
氟化物（KF）	5%～10%
温度	室温
电压	4～6 V
电流密度	4.3～34 A/dm^2

退除效果良好，速度也较快。

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第5章　化学镀镍的工业应用及其设备

1　航空航天工业中的应用

航空航天工业为化学镀镍的使用大户之一，比较突出的应用实例是：美国俄克拉荷马航空后勤中心，自1979年以来，以及西北航空公司自1983年以来均采用化学镀镍技术修复飞机发动机零件。普拉特-惠特尼公司的JT8D喷气发动机虽已经停产，可是迄今仍有上千台这种发动机在波音727和麦道DC-9飞机上使用，原因是：一种高磷、压应力的化学镀镍技术用于修复JT8D六种型号的喷气发动机的叶轮，确保了这种发动机的重新使用。在航空发动机的涡轮机或压缩机的叶片上，通常镍磷合金化学镀厚为25~75 μm，以防止燃气腐蚀，其疲劳强度的降低比电镀铬少25%。俄克拉荷马航空后勤中心采用超厚层化学镀镍修复飞机零件，镀厚达275~750 μm。原采用电镀工艺时的返工率达50%，采用化学镀镍后合格率达90%以上，可见取得了明显的经济效益。飞机上的辅助发电机（APU）经化学镀镍后，寿命提高3~4倍。重达8.2 t的涡轮发动机的主轴承面经化学镀镍100 μm，以防止开机和停机所引起的振动损坏。

为减轻重量，航空工业大量使用铝合金件，经化学镀镍表面强化后不仅耐蚀、耐磨，而且可焊，如冲程发动机的活塞头经化学镀镍后提高了使用寿命。其他还有钛合金件、铍合金件均采用低应力和压应力的化学镀镍表面保护等措施。

镍+铊+硼三元合金化学镀（NTB）被指定为普拉特-惠特尼喷气发动机上160多种零件的表面强化工艺，以抗擦伤和微动磨损，例如：NTB化学镀用于喷气发动机主轴密封。美国空军要求发动机制造商提供具有4 000次战术周期的发动机。试验表明：以前的轴密封寿命仅仅1 000次战术周期，此时磨损量达0.178 mm，如此必须拆卸重修；经NTB化学镀后主轴密封面磨损显著降低，经4 000次战术周期后的磨损量约为0.008 mm。

宇航系统广泛使用的金属光镜，其基体为强度高、重量轻的铍或铝，经专用化学镀镍表面强化，这种含磷量为12.2%~12.7%的化学镀镍可抛光至0.9 nm，如此高的精度在需要低惯性的宇宙空间里，有着卓越的性能。

化学镀镍在航空航天工业中的主要应用见表8.5-1。

表8.5-1　化学镀镍在航空航天工业中的主要应用

零　件	基底金属	P（质量分数）[①]/%	镀层厚度/μm	性　能
轴承轴颈	铝	低磷，中磷	25~50	耐磨、均匀
伺服阀	钢	中磷，高磷	25	耐蚀、润滑、均匀
压缩机叶轮	合金钢	中磷，高磷	25	耐蚀、耐磨
热区零件	合金钢	中磷，高磷	25	耐磨
活塞头	铝	中磷，高磷	25	耐磨
发动机轴	钢	低磷，中磷	25	耐磨、镀厚修复
液压转动轴	钢	低磷，中磷	25	耐磨
密封垫圈和垫片	钢	中磷，高磷	12.5~25.0	耐磨、耐蚀
起落架零件	铝	中磷，高磷	25~50	耐磨，镀厚修复
支柱	不锈钢	中磷，高磷	25~50	耐磨，镀厚修复
皮托管	黄铜、不锈钢	中磷，高磷	12.5	耐蚀、耐磨
陀螺零件	钢	低磷，中磷	12.5	耐磨、润滑
发动机座架	合金钢	中磷，高磷	25	耐磨、耐蚀
燃油喷嘴	钢	中磷，高磷	25	耐蚀、均匀
光学镜片	铝	高磷	75~125	高抛光性

①　质量分数，高磷：9%~12%；中磷：5%~8%；低磷：1%~2%。

2　汽车工业中的应用

解决使用乙醇、汽油混合燃料问题是汽车工业的发展趋势之一，使用混合燃料，除性能问题之外，还产生了燃油系统的腐蚀问题。在巴西，使用乙醇作为汽车燃料，应用化学镀镍技术保护锌压铸件，如汽化器免遭腐蚀已成为工艺规范。在美国，当广泛用甲醇或甲醇和汽油混合燃料时，汽车工业势必应用化学镀镍作为汽化器、燃油泵送系统的表面保护手段。

差速器行星齿轮轴是汽车的一个重要零件，镀上25 μm厚的化学镀镍层以提高耐磨性。有的汽车制造厂在轴上采用聚四氟乙烯复合化学镀镍层工艺，这种复合镀层既有一定的硬度，又兼有好的自润滑性能，提高了轴的使用寿命。

汽车工业利用化学镀镍层非常均匀的优点，在形状复杂的零件上，如齿轮、散热器和喷油嘴上采用化学镀工艺保护。镀上10 μm左右的化学镀镍层的铝质散热器具有良好的钎焊性。齿轮上化学镀后尺寸误差十分容易地保持在±（0.3~0.5）μm。而如果采用电镀工艺，则必须镀后还要进行机加工才能达到合格的公差范围。用在喷油器上的化学镀镍层，可以提供良好的抗燃油腐蚀和磨损性能。通常，燃油腐蚀和磨损会导致喷油孔扩大，因此喷油量增大，使汽车



发动机的马力超出设计标准，加快发动机的损坏。化学镀镍层可以有效地防止喷油器的腐蚀、磨损，提高发动机的可靠性和使用寿命。

化学镀镍在汽车工业中的主要应用见表8.5-2。

表8.5-2　化学镀镍在汽车工业中的主要应用

零　件	基底金属	P（质量分数）①/%	镀层厚度/μm	性　能
散热器	铝	中磷，高磷	10	耐蚀、均匀、可焊
汽化器零件	钢	中磷，高磷	15	耐蚀
喷油器	钢	中磷，高磷	25	耐蚀、耐磨
球头螺栓	钢	中磷，高磷	25	耐磨
差速器行星齿轮轴	钢	中磷，高磷	25	耐磨
盘式制动器活塞、制动器瓦片	钢	中磷，高磷	25	耐磨
变速器推力垫圈	钢	中磷，高磷	25	耐磨
同步齿轮	黄铜	中磷，高磷	30	耐磨
关节销	钢	中磷，高磷	25	耐磨
排气支管、管道和消音器	钢	中磷，高磷	25	耐蚀
减振器	钢	中磷，高磷	10	耐蚀、润滑
销紧（防松）零件	钢	中磷，高磷	10	耐蚀、耐磨、润滑
软管接头	钢	中磷，高磷	5	耐蚀、耐磨
齿轮和传动装置	渗碳钢	中磷，高磷	25	耐蚀、镀厚修复

①　同表8.5-1注①。

3　化学工业中的应用

化学工业应用化学镀镍技术代替昂贵的耐蚀合金以解决腐蚀问题，以便改进化学产品的纯度，保护环境，提高操作安全性和生产运输的可靠性，从而获得更有利的技术经济竞争能力。

化学镀广泛地应用于大型反应容器的内壁保护。当初非常引人注目的应用实例是：1955年美国通用运输公司（GATX）采用化学镀保护槽车内壁，防止苛性碱的腐蚀。如今，化学镀镍技术已经获得长足的进步，能够在多种化工腐蚀环境下提供可靠的保护。

应用化学镀镍最为量大面广的是阀门制造业。钢铁制造的球阀、闸阀、旋塞、逆止阀和蝶阀等等，经高磷化学镀镍25~75 μm，可提高耐腐蚀性和使用寿命。化工用泵化学镀镍的效果也同样显著。在苛性碱腐蚀条件下工作的阀门，应采用镀层磷含量1%~2%的低磷化学镀镍。因为在苛性碱腐蚀条件下，低磷化学镀镍层的年腐蚀速率约为2.5μm，优于中磷或高磷化学镀镍层。

化学镀镍层在强氧化性酸，如浓硝酸、浓硫酸等介质中不耐蚀。尽管在盐酸中的腐蚀速率低于奥氏体不锈钢，耐蚀性仍然是不够的。因此，对于上述强酸介质，或者可能水解生成上述强酸的介质中，不适于使用化学镀镍层。

碳钢紧固件镀上25~50 μm厚的高磷化学镀镍层，代替不锈钢紧固件，既克服了奥氏体不锈钢的应力腐蚀开裂问题，又节省了大量费用。生产低密度聚乙烯的压力容器内壁化学镀镍25 μm，以防止铁污染和因此所造成的聚乙烯变色。如果采用不锈钢建造，其价格大约是化学镀方法的两倍。化学镀镍在化学工业中的主要应用见表8.5-3。

表8.5-3　化学镀镍在化学工业中的主要应用

零　件	基底金属	P（质量分数）①/%	镀层厚度/μm	性　能
压力容器	钢	高磷	50.0	耐蚀
反应容器	钢	高磷	100.0	耐蚀，提高产品纯度
搅拌器轴	钢	低磷，中磷，高磷	37.5	耐蚀
泵和叶轮	铸铁、钢	低磷，中磷，高磷	75.0	耐蚀
热交换器	钢	高磷	75.0	耐蚀、耐冲蚀
过滤器和零件	钢	高磷	25.0	耐蚀、耐冲蚀
涡轮机叶轮转子	钢	高磷	75.0	耐蚀、耐冲蚀
压缩机叶轮	铝	高磷	12.5	耐蚀、耐冲蚀
喷嘴	黄铜、钢	高磷	12.5	耐蚀、耐冲蚀
球阀、阀门、旋塞阀、止逆阀和蝶阀	钢	低磷，中磷，高磷	75.0	耐蚀、润滑
阀门	不锈钢	低磷，中磷，高磷	25.0	耐磨，抗擦伤，防应力腐蚀开裂

①　同表8.5-1注①。



4 石油和天然气工业中的应用

石油和天然气工业是化学镀镍的重要市场之一，油田采油和输油管道设备广泛地采用化学镀镍技术。典型的石油和天然气工业腐蚀环境为井下盐水、二氧化碳、硫化氢，温度高达170~200℃，并伴有泥沙和其他磨粒冲蚀等等，腐蚀环境相当恶劣。低碳钢油气管道在如此苛刻的条件下，仅有2~3个月的寿命。经过50~100 μm厚的高磷化学镀镍层保护之后，其腐蚀速率明显降低。

泵壳、叶轮和出口管道等油气用泵零件，根据腐蚀环境不同，经化学镀镍厚25~75 μm不等，防腐蚀效果优良。抽油泵化学镀镍是一种理想的应用实例：在西得克萨斯油田，经化学镀镍保护的抽油泵，寿命长达4年以上，同样未加保护的抽油泵的寿命不超过6个月。化学镀镍层耐蚀耐磨，而且化学镀镍层的高度均匀性，可以使抽油泵筒制成整体件，从而显著地提高了抽油泵品质，降低了生产成本。在油田，高磷化学镀镍也广泛地应用于油水分离装置的加热器表面以防腐蚀，镀厚通常为25~75 μm。集油和输油装置的阀门、管接头、管箍等也采用化学镀镍保护。

化学镀镍在石油和天然气工业中的主要应用见表8.5-4。

表8.5-4 化学镀镍在石油和天然气工业中的主要应用

零　件	基底金属	P（质量分数）①/%	镀层厚度/μm	性　能
管道	钢	高磷	50~100	耐蚀、耐磨、均匀
泵壳	钢	高磷	50~75	耐蚀、耐磨
抽油泵	钢	高磷	25~75	耐蚀、耐磨、均匀
球阀	钢	高磷	25~75	耐蚀、耐磨
柱塞泵泵壳	钢	高磷	25~75	耐蚀、耐磨、均匀
封隔器	钢	高磷	25~75	耐蚀、耐磨
泥浆泵	钢	高磷	25~75	耐蚀、耐磨
防喷装置	钢	高磷	25~75	耐蚀、耐磨
火管	钢	高磷	25~75	耐蚀

① 同表8.5-1注①。

5 食品加工业中的应用

食品加工业为应用化学镀镍提供了一个巨大的潜在市场；之所以称为潜在的市场，是因为目前化学镀镍在食品工业的广泛应用中存在着障碍。比如在美国，FDA（美国食品和药物管理署）对于化学镀镍在食品工业中的应用尚未制订出法规标准；通常，对于化学镀镍层在应用于直接与食品接触的情况，FDA采取个案处理的方式予以批准。究其原因，主要是因为经典的化学镀液配方中含有毒的铅、镉等重金属离子作为稳定剂的缘故。然而，许多现代的化学镀镍溶液中已经不使用重金属离子作稳定剂了；显然，这个障碍迟早将会被拆除。目前，食品包装机械中不与食品直接接触的零件，如：轴承、辊筒、传送带、液压系统和齿轮等为化学镀镍在食品加工业中的典型应用。

在食品加工过程中，会涉及盐水、亚硝酸盐、柠檬酸、醋酸、天然木材的烟薰，挥发性有机酸等腐蚀介质等问题；食品加工温度范围为60~200℃，生产环境中相对湿度很高；在这样的条件下，食品加工设备存在着金属腐蚀、疲劳和磨损等问题。对于接触食品的金属表面，传统的保护方式是电镀硬铬；可是，在含氯离子酸性介质中，镀铬层的耐蚀性并不好；然而，化学镀镍在均镀能力、高耐蚀性、防粘、脱模性等方面具有明显的优势。揉面机上与食品接触的零件采用的化学镀镍就是应用成功的实例之一；其他在食品充气装罐机、螺杆送料机、拌料锅、食品模具、烤盘、干燥箱、面包保温炉等食品机械上越来越多地采用了化学镀镍。

6 采矿工业中的应用

采矿工业环境条件恶劣，井下机械不可避免地接触盐水、矿酸，经受腐蚀和磨料磨损的考验。因此，采矿机械需要进行表面保护。

矿井顶板支撑系统中，常用电镀硬铬作为液压支柱的防腐蚀耐磨损保护层。然而，由于硬铬表面裂纹、多孔，使用中经常因为腐蚀严重以致液压支柱被咬死而无法动作。高压液压缸的这种问题更加严重。在高压工作下，镀层受到拉伸，使得高内应力的硬铬层的裂纹进一步加剧。这种情况下，采用25 μm厚的压应力的高磷化学镀镍层做保护，当液压支柱受高压拉伸时，化学镀镍层不会产生裂纹，并能够经受住地下煤矿环境的腐蚀与磨损。

在某些露天采矿生产中，例如采选肥料用的磷矿石，要使用高压泵和喷射泵嘴，此时，腐蚀和冲蚀问题相当严重，但耐蚀耐磨的化学镀镍层的应用便可防止机械零件过早损坏。

化学镀镍在采矿及其加工业中的主要应用见表8.5-5。

表8.5-5 化学镀镍在采矿工业中的主要应用

零　件	基底金属	P（质量分数）①/%	镀层厚度/μm	性　能
液压缸和轴	钢	高磷	25.0	耐蚀、耐磨、润滑
挤压机	合金钢	中磷、高磷	75.0	耐蚀、耐磨
传动带	钢	中磷、高磷	12.5	耐蚀、耐磨、润滑
齿轮和离合器	钢	中磷、高磷	25.0	耐蚀、耐磨
液压系统	钢	高磷	60.0	耐蚀、耐磨
喷射泵头	钢	低、中、高磷	60.0	耐蚀、耐冲蚀
采矿机零件	钢、铸铁	中磷、高磷	30.0	耐蚀、耐磨
管接头	钢	中磷、高磷	60.0	耐蚀
框架构件	钢	中磷、高磷	30.0	耐蚀

① 同表8.5-1注①。

7 军事工业中的应用

化学镀镍技术在军事上得到广泛的应用，突出的例子如航空母舰上飞机弹射机罩和轨道的化学镀镍保护。弹射机的工作环境非常恶劣，飞机发动时的高温气流冲刷轨道，弹射时的巨大的作用力，海洋气候条件的腐蚀，使得弹射系统仅能使用6~12个月。现采用的表面处理工艺是：正确前处理后的弹射机罩，在电镀镍后，化学镀镍100 μm，然后再电镀镉12.5 μm，并经铬酸钝化。这样的复合涂覆保护层，具有很好的耐蚀耐磨和抗微振磨损性能，弹射系统的使用寿命可延长至14~18年，即增加18倍。

军用车辆的耳轴多年来一直采用化学镀镍层保护，防止道路泥浆和盐水的腐蚀和磨损。

坦克的后视镜用铝材制成，精磨抛光后，化学镀镍作为耐蚀耐磨保护层。技术要求后视镜在可见光谱范围内具有80%的反射率，化学镀镍层容易达到这些光学要求。铝质雷达波导管镀以25 μm厚的化学镀镍层可防止陆地和海上腐蚀。化学镀镍层的均匀性，能满足各种波导管的技术要求。

化学镀镍在军事工业中的应用见表8.5-6。



表 8.5-6　化学镀镍在军事工业中的应用

零　件	基底金属	P（质量分数）①/%	镀层厚度/μm	性　能
引信装置	钢	高磷	12	耐蚀
迫击炮雷管	钢	高磷	10	耐蚀
近炸引信	钢	高磷	12	耐蚀、非磁性
坦克炮塔轴承	合金钢	中磷、高磷	30	耐蚀、耐磨
雷达波导管	铝	高磷	25	耐蚀、均匀
反光镜	铝、铍	中磷、高磷	75	均匀、反射率
枪、炮	钢	中磷、高磷	8	耐蚀、耐磨
舰上金属件	黄铜	中磷、高磷	25	耐蚀
船上用泵	钢、铸件	中磷、高磷	50	耐蚀、耐磨

①　同表 8.5-1 注①。

8　电子和计算机工业中的应用

化学镀镍在电子和计算机工业中应用得最广，几乎涉及到每一种化学镀镍技术和工艺。许多新的化学镀镍工艺和材料正是根据电子和计算机工业发展的需要而研制开发出来的。在技术性能方面，除要求耐蚀耐磨之外，还具有可焊性、防扩散性、电性能和磁性能等要求。化学镀镍在电子和计算机工业的主要应用见表 8.5-7。

有的国家已经建立法规：电子设备必须进行屏蔽以防止电磁和射频干扰。电子设备的塑料外壳上镀铜，然后化学镀镍，这样的双金属结构覆层，被公认为是最有效的屏蔽方式之一。

化学镀镍是计算机薄膜硬磁盘制造过程中的关键步骤之一。主要是在经过精细加工的 5086 镁铝合金表面镀 12.5 μm 厚的镍磷合金层，为后续真空溅射磁记录薄膜做预备。化学镀镍层含磷量约 12%（重量）（原子百分比约 20.5%）。镀层

表 8.5-7　化学镀镍在电子和计算机工业中的主要应用

应　用	化学镀镍层种类	性　能
“老化”接触	Ni-B（1%～3%B）加金，或 Ni-P（9%～12%P）加金	防扩散，硬度
电容器	Ni-B（1%～2%B）	焊接性，低电阻
接触（表面、滑动插头和插孔）	Ni-B（1%～3%B）或 Ni-P（2%～8%P）加金	硬度、光滑，防扩散
陶瓷基体，减少或代替金	Ni-B（0.5%～3%B）或 Ni-P（1%～5%P）如果需要粘接，则加保护涂层	低电阻、焊接性好 可丝焊、钎焊性
管座	Ni-P（9%～13%P）	耐腐蚀，外观
散热器	Ni-P（9%～13%P）	耐腐蚀，外观
混合电路，减少或代替金	Ni-B（1%～3%B）	焊接性，低电阻，防护陶瓷上的钼锰或钼金属化层不被腐蚀
高能微波	Ni-P（2%～10%P），Ni-B（0.5%～2%B）	导电、耐蚀性，可钎焊
导线框架	Ni-P（2%～8%P），Ni-B（1%～3%B）	可丝焊，小片焊接，焊接性
磁盘	Ni-P（11%～13%P）	非磁性，耐腐蚀，光滑，硬度高
“金属化的”陶瓷，减少或代替金	Ni-B（1%～3%B）	低电阻，可焊，小片焊接，丝焊，可钎焊性
印刷线路板，边缘卡式接插件	Ni-P 加金，Ni-B（1%～3%B）	硬度高，防扩散
印刷线路板连接	Ni-P 加金，或 Ni-B 单独或加薄层（0.125 μm）金，或三元合金镀层	防扩散，耐腐蚀
印刷线路板表面装配	Ni-B（1%～3%B），Ni-P（1%～3%P）	低电阻，可丝焊和小片焊接
晶体管封装	Ni-P（8%～13%P）	耐腐蚀，焊接性，外观
集成电路、晶体管、二极管晶片	Ni-P（1%～3%P）	低电阻，焊接性

必须是低应力且为压应力。经 250℃或 300℃加热 1 h，此时仍保持非磁性，即剩磁小于 0.1×10^{-4} T。镀层必须均匀、光滑，表面上的任何缺陷和突起不得超过 0.025 μm。因为技术要求高所以必须使用高质量高清洁度的专用化学镀液、全自动的施镀控制设备和高清洁度的车间环境。计算机薄膜硬磁盘化学镀镍是高技术化学镀镍的典型代表，占有相当重要的市场份额。

化学镀镍技术在微电子器件制造业中应用的增长十分迅速。据报导施乐公司在超大规模集成电路多层芯片的互连和导通孔（via-hole）的充填整平化工艺中，采用了选择性镍磷合金化学镀技术；其产品均通过了抗剪切强度、抗拉强度、高低温循环和各项电性能的试验。实践说明，化学镀镍技术的应用提高了微电子器件制造工艺的技术经济性和产品的可靠性。

9　其他工业中的应用

注塑模、压铸模等多种型模是机械、轻工行业量大面广的产品。由于模具几何形状复杂，当采用电镀方法对模具表



面进行强化时，为了使各个面都能够镀上，必须设计安装复杂的辅助阳极和挂具；而且，还必须进行镀后机械加工，才能保证尺寸精度，因此十分费时费工，生产成本较高。采用化学镀镍替代电镀，可获得均匀的镀层，无需镀后机加工，可满足模具尺寸精度和表面粗糙度的要求；而且，化学镀镍层具有较低的摩擦因数和突出的脱模性能，使其成为最为经济有效的模具表面处理技术之一。

铸造用模型和型芯盒通常为铸铁或铸铝件，在使用过程中遭受磨料磨损，报废很快。采用化学镀镍表面保护之后，铸造模型和型芯盒的质量上等级，使用寿命显著提高。

纺织机械转速很高，各种纤维纱线对于机械零件的磨损十分严重。化学镀镍，特别是人造多晶金刚石复合化学镀技术，比较成功地解决了纺织机械零件的磨损问题。

印刷机上各种辊筒和部件，采用25～50 μm厚的化学镀镍层保护可防止印刷油墨和润白液的腐蚀。化学镀镍层的高度均匀性可保证印刷辊筒的尺寸精度，而且无需镀后机械加工。

某些医疗器械如：外科手术钳、牙科钻和医疗型模等金属制品上已采用化学镀镍层取代原用的电镀铬。

化学镀镍在其他工业中的应用见表8.5-8。

表8.5-8　化学镀镍在其他工业中的应用

零　件	基底金属	P（质量分数）①/%	镀层厚度/μm	性　能
锌压铸模	合金钢	低磷、中磷、高磷	25	耐磨、脱模性
玻璃型模	钢	低磷、中磷	50	耐磨、脱模性
注塑模	合金钢	高磷	15	耐蚀、耐磨、脱模性
塑料挤压模	合金钢	高磷	25	耐蚀、耐磨、脱模性
钢领	钢	低磷、中磷、高磷	50	耐磨
喷丝头	不锈钢	低磷、中磷、高磷	25	耐蚀、耐磨
布机棘轮	铝	低磷、中磷	25	耐磨
编织针	钢	低磷、中磷、高磷	12	耐磨
印刷辊筒	钢、铸铁	高磷	38	耐蚀、耐磨
印刷平板	钢、铸铁	高磷	38	耐蚀、耐磨
一次性外科手术器械	钢、铝	中磷、高磷	12	耐蚀、清洁
分筛	钢	中磷、高磷	20	耐蚀、清洁
药丸分选机	钢	中磷、高磷	20	耐蚀、清洁
螺杆送料机	钢	中磷、高磷	25	耐蚀、耐磨、清洁
木材切碎机零件	钢	中磷、高磷	30	耐蚀、耐磨
刀架孔芯板	钢	中磷、高磷	30	耐蚀、耐磨
链锯发动机	铝	中磷、高磷	25	耐磨、耐蚀
钻头、丝攻	合金钢	低磷、复合镀	12	耐磨
精密工具	合金钢	低磷、中磷、高磷	12	耐磨、耐蚀
剃刀片、刀头	钢	低磷、中磷、高磷	8	抗耐磨、润滑性
笔尖	黄铜	中磷、高磷	5	耐蚀

①　同表8.5-1注①。

10　化学镀镍设备

化学镀镍设备是实现化学镀镍规范化工业生产的重要因素之一，其生产线包括配电、供热、传质、工件夹持、物流方式，自动控制等设备的设计、制造或选择，原则上同其他湿法表面处理工艺十分相似。化学镀镍设备的不同之处主要集中于施镀槽及相关设备等，如镀槽、加热、搅拌、供水、循环过滤，补充调整和自动控制等部分组成。这里着重介绍以次磷酸钠为还原剂、高温酸性浴化学镀镍的施镀设备，这类化学镀镍占现用化学镀镍生产工艺的绝大部分。

10.1　镀槽

镀槽衬里（内槽）必须由耐热、化学稳定性好、不污染化学镀镍溶液的材料制成。设计制造时应注意结构强度，热应力的影响等因素。设计尺寸上应尽可能使镀槽装载量处于正常操作范围之内。镀槽应成对使用，以便一只镀槽施镀，另一只镀槽清理预备待用，有利于镀液转槽过滤。化学镀槽附近一般有硝酸储槽，内盛50%（体积浓度）的硝酸，采取高位自流或泵送方式，方便镀槽清洗和钝化。

1）聚丙烯镀槽　纯净的（不含添加剂、填料、颜料）、去应力的聚丙烯塑料是化学镀镍镀槽的理想材料之一。

该槽的优点在于材料比较价廉易得，加工方便，且保温性能极佳。制造时应在保护气氛下，用专用聚丙烯焊条焊接槽体以防止聚丙烯塑料氧化，特别是镀槽的棱边棱角脱焊；槽体外周应有足够强度的加强筋或钢铁外槽支撑。聚丙烯镀槽的缺点在于聚丙烯塑料的抗光老化，抗氧化性较差，使用2～3年后容易硬化开裂，寿命有限。聚丙烯塑料不耐热硝酸，所以不能用热硝酸清洗。此外，聚丙烯塑料易燃；槽内使用电加热器时，如果液位过低，或者在空槽时，误开了电加热器，将会引起聚丙烯槽壁熔化，甚至造成火灾。所以在使用聚丙烯镀槽时，应注意安全。

氯化聚氯乙烯（CPVC）塑料强度较高，不易被硝酸氧化，槽壁亦不易镀上。不像聚丙烯那样易燃，安全性好，缺点在于材料价格较贵，焊接制造困难而很少见到。

其他的耐热塑如高密度聚乙烯、氟碳或酚醛树脂等也可应用。

2）不锈钢镀槽　建造化学镀槽的不锈钢材主要是304、316奥氏体不锈钢。不锈钢镀槽的制造技术成熟，机械强度高，比较安全，使用寿命长，但是价格较贵，首期投资较高。为防止施镀槽壁，在每次使用前必须在室温下使用50%硝酸（体积浓度）钝化不锈钢槽壁；施镀时最好对槽壁施加阳极保护，常用的阳极保护电流密度约为1 mA/dm^2，其实质是提高不锈钢槽壁的电位，使之高于槽壁上镍-磷起始沉积的电位。市场上有相应商品不锈钢镀槽及专用槽壁保护系统出售，该系统具有自动控制、越界报警功能。

尽管不锈钢镀槽具有成本高，槽壁容易镀上的种种缺点，然而由于其高强度和安全性，不锈钢化学镀槽越来越普及，特别是大型镀槽几乎全部采用不锈钢制造。

10.2　加热器及搅拌装置

化学镀镍过程对温度十分敏感，加热方式对镀液稳定性影响极大。酸性浴化学镀镍磷合金的操作温度大多数在85～92℃，水溶液的热容又比较大，热能消耗大；因此化学镀镍溶液的加热方式、升温时间、控温精度、绝热技术等直接关系到镀镍溶液使用寿命，镀层质量和生产成本的因素，务必要仔细考虑，精心设计。

常用的有电热式，蒸汽式热源和浸入直接加热，夹套水浴加热和槽外热交换器加热等方式；亦有热辐射加热，微波加热，高频感应等方面的报道。常见的加热器有如下几种。

1）浸入式电加热器　浸入式电加热器种类很多，如不锈钢、钛材、聚四氟乙烯涂层的钢质或石英玻璃套管加热器等。浸入式电加热器的优点在于：投资低、安装容易，加热效率高。缺点是加热器占用镀槽空间；加热管壁容易镀上，甚至因局部过热引起镀液分解。使用时，应注意电加热管壳安全接地，经常检查，防止漏电。

2）浸入式蒸汽加热器　浸入式蒸汽加热器有不锈钢加热盘管、加热网眼板、聚四氟乙烯塑料加热（线）圈等等。采用蒸汽加热器的首次投资较高，但是长期使用的成本较低。类似浸入式电加热器，蒸汽加热器的外壁管也容易镀上，必须定期清洗、钝化。

3）夹套加热　夹套加热槽的传热介质可采用水浴、油浴、电加热或蒸汽加热等方式。其优点在于槽壁受热比较均匀，适用于对过热敏感的化学镀镍浴。缺点在于造价高，热交换效率低，升温速度慢，热惯性大，能耗高。

酸性浴化学镀镍消耗能源的费用约占其总成本的5%～12%，因此，节能应成为化学镀镍设备设计考虑的重要方面。全部加热槽都应妥善绝热，比如在内槽和支撑槽体之间留出足够间隙，充填发泡聚氨酯、岩棉、玻璃纤维衬垫等绝热材料。要获得显著节能效果，应尽可能使用槽盖和其他减少镀浴液面热能散失的办法。

化学镀液的搅拌方式分为气体搅拌、溶液搅拌、机械搅拌、工件搅拌、超声波搅拌等。或者用上述搅拌方法的综合方式进行。一个好的搅拌装置应该在槽内形成一种溶液强制流动，使浸入式加热管和槽壁处的镀液流量尽可能地充足；使镀液中和槽底的固体微粒被冲出槽底出口管而被循环泵吸走；消除工件上的氢气泡，以便镀层均匀、光滑、无针孔。

1）气体搅拌　采用工厂压缩空气站供气时，应经油水分水离、过滤净化。最好是采用无油、低压鼓风机作为空气源；鼓风机的空气进口应处于相对无尘，无挥发有机物污染的环境中，并且在进口处安装袋式或箱式除尘器。

2）液体搅拌　大流量泵送镀液搅拌可以消除气体搅拌源可能带来的污染问题，通过槽内定向喷嘴的排列和组合，可达到十分理想的搅拌效果。

3）工件搅拌　当工件尺寸精度和表面粗糙度要求苛刻，或者化学镀超厚层时，多采用工件搅拌方式。根据工件形状和工作面要求，工件搅拌可采用往复式、转动式。工件搅拌的缺点在于设备投资增大；特别是大型工件的卧式旋转搅拌，设计要求和造价都较高。

大批量小型工件的滚筒化学镀可以看成是工件搅拌方式的一种。滚镀应注意工件装载量不应超过滚筒容积的1/2，操作时应留心溶液的带入污染和镀液的带出损失。

10.3　供水和循环过滤

化学镀镍溶液必须用纯水。在蒸馏水成本较高的情况下，一般采用去离子水。纯水质量因工件技术要求的苛刻程度而异；通常电阻值范围在1～18 MΩ。

去离子水制备装置包括有：1 μm滤径的预过滤器，活性炭过滤器，阴离子型和阳离子型交换树脂混装式流动床去离子器，以除去自来水中的杂质。还应设滤径为0.5 μm的末道过滤器，除去有害固体微粒。

现代规范化的化学镀镍操作是在施镀过程中连续循环过滤镀液。因此，对循环过滤设备的要求很高。循环过滤系统主要由循环泵和过滤器两部分组成。循环泵必须耐高温，耐硝酸，不污染镀液；因此多数由氟塑料、氯化聚氯乙烯（CPVC）塑料、不锈钢等材料制成。国内尚有部分工厂使用聚丙烯塑料泵，因为价廉易得，但寿命不长。目前市场上可以胜任化学镀镍溶液循环用泵的商品确实不多。通常，流量低于约12 m^3/h的循环泵由CPVC塑料制成；单机流量要求24 m^3/h以上，就只能使用不锈钢循环泵；不锈钢泵具有大流量高压力的优点，可是内壁容易镀上，必须定期清洗、钝化，维护十分不便。

1）液下泵　这种循环泵垂直于安装槽边（或槽内），电动机部分高出化学镀浴液面，比较安全；在中、小型化学镀镍槽中使用比较普及。这种泵适合采用滤袋的循环过滤系统。缺点在于占据了部分槽面操作空间；并且，当出口压力过高时，镀液容易进入泵轴甚至进入电动机之中。

2）磁力泵　机械离心泵用于化学镀时多数会出现密封问题；设计人员自然地想到采用没有泵轴密封问题的耐蚀磁力泵，氟塑料制成的磁力泵可以耐热硝酸，价格虽贵，性能却比较可靠。磁力泵的缺点在于泵叶后部间隙很小，如果泵送的溶液中含有固体磨粒，磨粒将可能阻塞间隙，泵壳泵叶迅速磨损，甚至泄漏。因此，化学镀镍循环过滤采用磁力泵时，应仔细安装，经常清洗，检查维修。

3）其他泵类　其他机械泵类，如柱塞泵、膈膜泵等等，无论电动或气动均有作为循环过滤泵或计量泵用于化学镀镍生产的例子。

4）滤袋　滤袋为聚丙烯纤维织物制成，其滤径为0.5～3 μm不等。镀液受重力作用，自行流动过滤。滤袋为化学镀镍常用过滤方式，具有价格低，使用方便的特点。

5）滤芯　滤芯为聚丙烯等合成纤维在聚丙烯塑料或不锈钢支撑筒上绕制而成的。滤径0.2～1.0 μm不等，用于镀液受压过滤。一般在过滤器前后各安装一只压力表，通过观察压力降，监视过滤器的工作状态，以保持正确的镀液循环量。

6）活性炭过滤　质量合格的活性炭通常封装在滤饼或滤筒中。经活性炭过滤后，镀液中的有机添加剂损失较多，必须重新补充。除非有特别的原因，一般不用。

7）其他过滤方式　其他过滤器还有滤筒、板框等，应注意定期更换滤布，防止过滤不同溶液时的交叉污染。

施镀过程中镀液自动补加调整的设备参阅有关资料。

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第6章 化学镀铜

1 化学镀铜溶液

1.1 化学镀铜溶液组成

化学镀铜浴主要由铜盐、还原剂、络合剂、稳定剂、pH值调整剂和其他添加剂的去离子水溶液组成。

1）铜盐　铜盐是化学镀铜的离子源，可使用硫酸铜、氯化铜、碱式碳酸铜、酒石酸铜等二价铜盐。大多数化学镀铜溶液中都使用硫酸铜。

化学镀铜溶液中铜盐含量越高，镀速越快；但是当其含量继续增加达到某一定值后，镀速变化不再明显。铜盐浓度对于镀层性能的影响较小，然而铜盐中的杂质可能对镀层性质造成很大的影响，因此化学镀铜溶液中铜盐的纯度要求较高。

2）还原剂　化学镀铜溶液中的还原剂可使用甲醛、次磷酸钠、硼氢化钠、二甲基胺硼烷（DMAB）、肼等等。目前配制化学镀铜溶液时普遍采用质量百分比含量约37%的甲醛水溶液为原料。

以甲醛为还原剂的化学镀铜过程中存在两个基本化学反应。

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$

$$2HCHO + 4OH^- \longrightarrow 2HCOO^- + H_2 + 2H_2O + 2e$$

化学反应发生在催化性异相表面，并不存在外来电源或电子。化学镀铜的总反应式可表达为

$$Cu^{2+} + 2HCHO + 4OH^- \longrightarrow Cu + 2HCOO^- + H_2 + 2H_2O$$

甲醛的还原作用与镀液的pH值有关；只有在pH > 11的碱性条件下，它才具有还原铜的能力。镀液的pH值越高，甲醛还原铜的作用越强，镀速越快。但是镀液的pH值过高，容易造成镀液的自发分解，降低了镀液的稳定性，因此大多数化学镀铜溶液的pH值都控制在12左右。

增加镀液中的甲醛浓度，可显著提高镀速；但是当镀液中甲醛浓度较大时，浓度变化不再明显影响镀速。

3）pH值调整剂　由于化学镀铜过程是镀液pH值降低的过程，因此必须向化学镀铜溶液中添加碱，以便始终维持镀液的pH值于正常范围内，通常化学镀铜用的pH调整剂是氢氧化钠。

4）络合剂　如前所述，以甲醛作还原剂的化学镀铜溶液是碱性的；为防止铜离子形成氢氧化物沉淀析出，镀液中必须含有络合剂使铜离子成为络离子状态。化学镀铜溶液中可使用的络合剂很多。表8.6-1中所列为常用络合剂及其络合稳定常数；pK值越大表示其铜络离子越稳定。络合剂对于化学镀铜溶液和镀层性能的影响很大。近代化学镀铜溶液中通常添加两种或两种以上的络合剂，如酒石酸钾钠和EDTA钠盐混合使用。正确地选用络合剂不仅有利于镀液的稳定性，而且可以提高镀速和镀层质量。

表8.6-1　化学镀铜常用络合剂及其络离子的稳定常数

中心离子	络合剂		络离子	pK
	名称	分子式		
Cu^{2+}	酒石酸	$C_4H_6O_6$	$[Cu(C_4H_4O_6)_2]^{2-}$	6.51
	乙二胺四乙酸二钠	$(CH_2COOH)_2NC_2H_4N(CH_2COONa)_2$	$[CuEDTA]^{2-}$	18.86
	乙二胺	$NH_2C_2H_4NH_2$	$[Cu(C_2H_4N_2H_4)_4]^{2+}$	19.99
	氨	NH_3	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	12.68
	水杨酸	$C_6H_4OHCOOH$	$[Cu(C_6H_4OHCOO)_2]^{2+}$	18.45
	三乙醇胺	$N(C_2H_5OH)_3$	$[CuN(C_2H_5OH)_3]^{2+}$	6.0
Cu^+	氰化钠	NaCN	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	30.30
	硫脲	NH_2CSNH_2	$[Cu(CSN_2H_4)_4]^+$	15.39
	α,α'-联吡啶	$(C_5H_4N)_2$	$[Cu(C_5H_4N)_2]^+$	14.2
	硫代硫酸钠	$Na_2S_2O_3$	$[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$	13.84
	硫氰化钾	KCNS	$[Cu(CNS)_2]^-$	12.11

5）稳定剂　化学镀铜过程中，除二价铜离子在催化表面进行有效的表面化学反应被甲醛还原成金属铜之外，还存在许多副反应。主要的副反应有：

康尼查罗反应

$$2HCHO + OH^- \longrightarrow CH_3OH + HCOO^-$$

不完全还原反应

$$2Cu^{2+} + HCHO + 5OH^- \longrightarrow Cu_2O\downarrow + HCOO^- + 3H_2O$$

氧化亚铜微粒悬浮在镀液中，引起一系列分解反应：

$$Cu_2O + H_2O \longrightarrow 2Cu^+ + 2OH^-$$

$$Cu_2O + H_2O \longrightarrow Cu + Cu^{2+} + 2OH^-$$

$$2Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$$

这些副反应不仅消耗了镀液中有效成分，而且产生氧化亚铜和金属铜微粒造成镀层疏松粗糙，甚至引起镀液自发分解。

为抑制上述副反应，镀液中通常添加有稳定剂。化学镀铜溶液的稳定剂种类很多，常用的稳定剂有甲醇、氰化钠，2-巯基苯并噻唑、α，α'-联吡啶、亚铁氰化钾等等。这类稳定剂对提高镀液的稳定性有效；但是大多数稳定剂又是化学镀铜反应的催化毒性剂，因此稳定剂的含量一般很低；否则会显著降低镀速甚至造成停镀。值得指出的是化学镀铜溶液最常用的稳定剂是持续的压缩空气（即氧气）鼓泡。

6）其他添加剂　提高镀速的添加剂称之为加速剂或促进剂。作为化学镀铜浴加速剂的化合物有氨盐、硝酸盐、氯化物、氯酸盐、钼酸盐等。

某些表面活性剂也用于降低化学镀铜浴表面张力，有利于改善镀层质量。

1.2 化学镀铜溶液

表 8.6-2 列出参考文献中介绍用甲醛做还原剂的典型化学镀铜溶液组成和工艺条件。按其所含络合剂分类，表中镀浴 1、2 为酒石酸盐型；镀浴 3、4 为 EDTA 二钠盐型；而镀浴 5、6 中含有两种和两种以上的络合剂，故称之为混合络合剂型。根据化学镀铜溶液的用途分类，镀浴 1 为化学镀铜稀溶液，成本较低适于塑料表面化学镀铜，镀浴 2、3 适用于印制电路板制造工艺中的通孔化学镀铜。若按印制电路制造工艺细致分类，其中镀浴 2 为镀薄铜溶液；镀浴 3 镀速较快，为镀厚铜溶液。而镀浴 4-6 则可用于“加成法”制造印制电路板，又称全尺寸镀厚铜。若以工艺条件和镀浴性能分类，镀浴 4、5，为高温化学镀铜；镀浴 6 的镀速可达 20 μm/h，故称之为高速高稳定化学镀铜溶液。

表 8.6-2 化学镀铜溶液组成和工艺条件① g/L

化学成分和工艺条件	1	2	3	4	5	6
硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5 ~ 10	10	15	12	16	29
酒石酸钾钠 $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	20 ~ 25	50	—	—	14	142
EDTA 二钠盐 Na_2EDTA	—	—	30	42	20	12
三乙醇胺 N（C_2H_5OH）$_3$	—	—	—	—	—	5
氢氧化钠 NaOH	10 ~ 15	10	7	3	15	42
碳酸钠 Na_2CO_3	—	—	—	—	—	25
甲醛 CH_2O（37%）/mL·L^{-1}	8 ~ 12	10	12	4	15	167
亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$	—	—	—	—	0.01	0.05
联吡啶（C_5H_4N）$_2$	—	—	0.1	—	0.02	0.1
pH 值（NaOH 调整）	12.5 ~ 13	12 ~ 13	12 ~ 13	12	12.5	12 ~ 13
温度/℃	15 ~ 25	15 ~ 25	25 ~ 35	70	40 ~ 50	25

① 添加剂还有 2-巯基苯并噻唑、五氧化二钒、氰化镍、聚乙烯醇等，添加总量小于 2 g/L。

2 化学镀铜的操作和维护

配制溶液的原材料必须预先经过分析检测和配制小样试验合格后方可使用；水应为蒸馏水或去离子水。配制时应将所有固体化学原料预先单独溶解为浓的水溶液，冷却后按配制程序混合。首先将铜盐溶液与络合剂溶液相混合，然后在搅拌下缓慢加入氢氧化钠溶液，加入稳定剂和其他添加剂溶液，在加入甲醛溶液之后用氢氧化钠稀溶液调整 pH 值至规定值，仔细过滤后即可使用。

商品化学镀铜溶液通常由二组分或二组分以上浓缩液构成，使用前按比例用纯水稀释混合使用。若一组分浓缩液由铜盐、络合剂、稳定剂组成；另一组分则为甲醛溶液或 pH 值调整剂。

镀液转移至清洁的镀槽后，开动循环过滤装置，连续过滤速度约为每小时 6 ~ 10 倍镀液体积。

加热镀浴至规定的操作温度，恒温精确至温度变化小于或等于 2℃，防止局部过热或者镀浴超温。

开动压缩空气搅拌装置，压缩空气源应清洁，即无油、无水、无灰尘。空气搅拌不仅有利于铜离子向工件表面扩散，而且有利于反应产物氢气脱离工件表面。重要是持续的空气搅拌可以防止和减少副反应产物 Cu_2O 的生成。有利于提高镀层质量，延长镀液使用寿命。

镀液的装载比（即受镀面积与镀液体积之比）通常范围为 1 ~ 3 dm^2/L；不同的化学镀铜溶液具有不同的最佳装载比；在化学镀时若超过镀液的允许装载量，镀液的稳定性将下降；超过得越多，镀液的稳定性越差，使用寿命大幅度缩短。因此在实际操作中尽可能采用该化学镀铜溶液的最佳装载比。

在镀过程中，化学镀铜溶液的 pH 值会逐渐降低，应及时添加 pH 调整剂，维持镀液的 pH 值，最好精确至变化范围小于 0.2。铜离子浓度和还原剂浓度亦会逐渐下降，应定时对镀液进行化学分析并及时补充调整镀液化学成分至正常范围。

化学镀铜溶液停止工作时，应停止加热，继续保持空气搅拌；必要时，可用 20% 的稀硫酸将镀液的 pH 值调整至 9 ~ 10，以防止镀液中有效成分无功消耗。重新启动镀液时，可在不断搅拌下用 20% 的氢氧化钠溶液将 pH 值调整至正常，加热镀液恒温至工艺规范。

停止使用镀液期间，应在镀槽上加盖，防止灰尘或其他杂质落入镀液。

3 化学镀铜层的性质及应用

化学镀铜过程中 C、N、O 及 Na 尤其是 H 共沉积在镀层中，使铜层纯度及其他性质均与电镀铜层不同，见表 8.6-3。可见化学镀铜的百分含量、密度、延展率低于电镀铜；另一方面，化学镀铜层的抗张强度、硬度和电阻高于电镀铜。表中电镀铜层为酸性硫酸铜浴所获镀层典型的物理性质；包括化学镀铜层在内，镀层的物理性质还会受镀浴组成、施镀技术参数、沉积速度的影响。因此，表中数据仅为参考。用于印制电路的化学镀铜层，特别是镀厚铜的技术进步主要集中于获得理想的力学性能，特别是抗张强度和延展性，这些性质是镀层应用可靠性的必要保证。

表 8.6-3 化学镀铜与电镀铜性质比较

项　目	化学镀铜	电镀铜
铜含量（质量分数）/%	≥99.2	≥99.9
密度/g·cm^{-3}	8.8 ± 0.1	8.92
抗张强度/MPa	207 ~ 550	205 ~ 380
延展率/%	4 ~ 7	15 ~ 25
硬度 HV	200 ~ 215	45 ~ 70
电阻/μΩ·cm	1.92	1.72

化学镀铜层一般很薄（0.1 ~ 0.5 μm），外观呈粉红色，



较柔软，延展性好，导热、导电性强，所以不能作为装饰和防护层。通常用作非金属、印制板孔金属化等电镀加厚镀层的导电层。最近几年发展起来的高稳定镀铜液，镀层厚度可达 10 μm 以上。因此，可用于“加成法”制造印制电路板。

迄今为止，化学镀铜最重要的工业应用是印制电路制造过程中的通孔镀工序。其次就是使非导体材料（各类塑料、陶瓷、玻璃等）表面金属化从而衍生出装饰性表面保护、电路互连、电子元器件封装、电磁屏蔽等一系列功能性应用。

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第 7 章　化学镀贵金属

1　镀银

化学镀银在印刷线路、电子工业、光学（镀镜子）及装饰领域中用途广泛，几乎可以在任何金属及绝缘材料上施镀，所以本工艺有其现实意义。但由于银价昂贵，化学镀银浴稳定性不够而限制了它的使用范围。

1.1　化学镀银浴组成及其反应机理

1）主盐及络合剂　一般均用 $AgNO_3$ 作主盐，由它供给 Ag^+。在镀液中常以 $Ag(NH_3)_2^+$ 形式存在，其不稳定常数 pK = 7.2，银氰络离子 $Ag(CN)_2^-$ 的 pK = 21，因其过于稳定用得不多。

2）还原剂　由于 Ag^+ 电位较高，许多还原剂都可以使用。参考文献中介绍了十余种试剂，如甲醛、右旋葡萄糖、酒石酸钾钠（Rochelle salts）、硫酸肼、乙二醛、硼氢化物、二甲基胺硼烷、内缩醛（aldonic lactone）、三乙醇胺、丙三醇及米吐尔等。

葡萄糖是转化糖的一种，因其价廉而有现实意义，应用较多。为了把糖转化完全必须在溶液中加酸，如浓度为 0.1 ~ 0.2 mol/L 的 H_2SO_4、HNO_3 或酒石酸，煮沸几分钟后冷却备用。

3）稳定剂　化学镀银浴不稳定，寿命短，必须加入稳定剂防止镀液出现混浊而发生分解。常用的稳定剂有明胶、碘化物、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Hg^{2+} 及 Pb^{2+} 等的无机盐，含硫化合物如硫脲、硫代硫酸盐、MBT（mercaptobenzothiozole）、巯基丙烷磺酸盐（Na-2.3-mercaptopropane sulfonate）等。最近又介绍了胱氨酸（cystine）、半胱氨酸（cysteine）、二甲基二硫甲氨酸酯（dimethydithio carbamate）、十二烷基醋酸铵（dodecylammonium acetate）、二碘酪氨酸（3.5-diiodotyrosine）等。

Ag^+ 在化学镀过程中还原机理目前仍有争议。一种解释是 Ag 的沉积与化学镀 Ni、Cu 不同，它是非自催化过程，Ag 的沉积发生在溶液本体中，由生成的胶体微粒 Ag，凝聚而成的。此说法的依据是在未经活化的表面上也能沉积出 Ag，而且有时能观察到诱导期。另一种解释则认为 Ag 的沉积过程仍然有自催化作用，只是其自催化能力不强。其依据是在活化过的镀件表面立即沉积上 Ag，镀浴只在 10 ~ 30 min 内稳定。化学镀银浴不稳定的原因正由于它的自催化过程，使 Ag^+ 容易从溶液本体中还原，更稳定的络合物体系有利于减缓本体反应。

几种常用还原剂的反应过程如下所述。配液时首先在 Ag 盐溶液中加少量氨水，析出黑褐色 Ag_2O 沉淀，再加过量的氨水，则因形成银氨络合物而使 Ag_2O 溶解：

$$2AgNO_3 + 2NH_4OH \rightleftharpoons Ag_2O + 2NH_4NO_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH \rightleftharpoons 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

$Ag(NH_3)_2OH$ 再与反应产物 NH_4NO_3 进一步形成 $Ag(NH_3)_2NO_3$ 络合体。

用甲醛做还原剂的反应为

$$2[Ag(NH_3)]_2OH + HCHO \rightleftharpoons 2Ag + HCOOH + 4NH_3 + H_2O$$

用酒石酸钾钠做还原剂的反应为

$$2Ag(NH_3)_2^+ + 2OH^- \longrightarrow Ag_2O + 4NH_3 + H_2O$$

$$3Ag_2O + C_4O_6H_4^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 6Ag + 2C_2O_4^{2-} + 3H_2O$$

或 $$2[Ag(NH_3)_2]NO_3 + KNaC_4O_6H_4 + H_2O \rightleftharpoons Ag_2O + KNO_3 + NaNO_3 + (NH_4)_2C_4O_6H_4$$

$$4Ag_2O + (NH_4)_2C_4O_6H_4 \rightleftharpoons 8Ag + (NH_4)_2C_2O_4 + CO_2 + 2H_2O$$

用肼做还原剂的反应式为

$$4[Ag(NH_3)_2]NO_3 + N_2H_4 \rightleftharpoons 4Ag + 4NH_4NO_3 + 4NH_3 + N_2$$

用葡萄糖做还原剂的反应为

$$nAg^+ + C_6H_{12}O_6 + 3/2nOH^- \longrightarrow nAg + 1/2nRCOO^- + nH_2O$$

n 是化学计算系数，与 Ag^+、还原剂浓度有关。用硼氢化物做还原剂反应式为

$$4Ag^+ + NaBH_4 + 4OH^- \longrightarrow 4Ag + 2H_2 + B(OH)_4^- + N^+a$$

1.2　化学镀银浴配方及工艺

1）甲醛浴　沉速快，但镀膜容易剥落。主盐与还原剂分别配制，使用 *A*、*B* 液时按 1∶1（5∶1）混合，温度 15 ~ 20℃，时间视需要而定，见表 8.7-1。

表 8.7-1　化学镀银甲醛浴液配方

A 液		*B* 液	
$AgNO_3$	3.5 g（20 g）	38% HCHO	1.1 mL（40 mL）
NH_4OH	适量（适量）	C_2H_5OH	95 mL　—
H_2O	100 mL（1000 mL）	H_2O	3.9 mL（200 mL）

2）酒石酸盐浴　应用广泛，主盐与还原剂也分别配制，使用时再混合，10 ~ 15℃，10 min，见表 8.7-2。

表 8.7-2　化学镀银酒石酸盐浴液配方

A 液		*B* 液	
$AgNO_3$	20 g（454 g）	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	100 g（1590 g）
NH_4OH	适量（355 mL）	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—　（114 g）
H_2O	1 L（5.45 L）	H_2O	1 L（3.64 L）

后一配方系分别取 256 mL *A*、*B* 溶液，加水 3.61 L 稀释后备用。

为了增加镀浴稳定性，加入稳定剂二碘酪氨酸（DIT）的配方见表 8.7-3。

表 8.7-3　化学镀银含稳定剂浴液配方

工艺规范	参　数
$AgNO_3$/mol/L^{-1}	3×10^{-3}
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$/mol·L^{-1}	3.5×10^{-2}
乙二胺/mol·L^{-1}	1.8×10^{-2}
二碘酪氨酸/mol·L^{-1}	4×10^{-6}
温度/℃	35 ~ 40
pH 值	10 ~ 10.5

pH 值对镀浴稳定性及沉速影响明显，pH = 11 时沉速最快。

3）肼浴　还原速度快，适于喷淋。

A 液　$AgNO_3$　114 g　　*B* 液　硫酸肼　42.5 g
　　　NH_4OH　227 mL　　　　　NH_4OH　45.5 mL

A、*B* 液均稀释至 4.55 L，使用时按 1∶1 混合。

4）葡萄糖浴　操作较繁琐，但镀层质量好。



A 液			*B* 液	
$AgNO_3$	3.5 g		葡萄糖	45 g
NH_4OH	适量		酒石酸	4 g
NaOH	2.5 g/100 mL		乙醇	100 mL
H_2O	60 mL		H_2O	1 L

15～20℃，时间视需要定。

将 $AgNO_3$ 先溶于 60 mL H_2O，并在不断搅拌的条件下加氨水，直至析出的 Ag_2O 沉淀完全溶解。加 NaOH 后溶液再次变黑，继续滴加氨水至完全清彻。配还原剂的方法是先把葡萄糖与酒石酸溶于适当的水中，煮沸 10 min，以利于糖的转化，冷却后加入乙醇。使用时按 1:1 混合 *A*、*B* 两种溶液。

5）二甲基胺硼烷（DMAB）浴

$NaAg(CN)_2$	1.83 g/L
NaCN	1.0 g/L
二甲基胺硼烷	2.0 g/L
NaOH	0.75 g/L
硫脲	0.25 mg/L

60℃下沉速达 4 μm/h。$NaAg(CN)_2$ 络合体用 AgCN 直接配制，先溶解 0.5 mol/L NaCN 在一升水中，加入 0.5 mol/L AgCN 至完全溶解。镀液配制时将 $NaAg(CN)_2$、NaCN、NaOH 按顺序溶解，在搅拌条件下加入已溶解的 DMAB，除去沉淀物，稀释至 1 L 备用。

1.3 化学镀银的注意事项

目前化学镀 Ag 浴基本上还是一次性使用，因使用一次以后即自发分解而不能继续再用。如何在这类一次性使用镀液中得到平均的沉积速度和最大厚度是值得研究的问题。实验表明增大 Ag^+ 浓度虽然增加平均沉速和最大厚度，但超过 0.03 mol/L 这种影响就不再明显。还原剂浓度也是如此，例如，转化糖浓度大于 1.3 g/L 反而使最大厚度减小。氨浓度高起始沉速小，但对平均沉速无影响。碱浓度大、沉速快，但大于 0.2 mol/L 会降低镀层质量。温度高虽然沉速快，但最大厚度减小。

如何保证化学镀 Ag 浴的稳定性是又一个重要问题，能采取的措施不外乎适当提高络合剂浓度、碱浓度、加稳定剂、按规程正确配制镀液、温度不宜过高、装载比为 1:5 左右、经常保持容器挂具清洁、过滤去除析出的 Ag 微粒或杂质、必须彻底冲洗净镀件才入槽等。为了降低成本还应设法尽量提高 Ag 的利用率，减少 Ag 在工件以外地区的沉积。镀液最好在用前才配制，保存时间不宜过长，温度要低，避免形成易爆的氮化银（雷银）。废液加 HCl 形成 AgCl 以回收 Ag。

另外，镀前镀后处理也很重要，尤其非金属材料的前处理。以玻璃表面为例，在脱脂后的工件表面上浸 $SnCl_2$ 溶液 1～2 min，热水漂洗净。因 Sn^{2+} 水解后形成的 SnO_2 吸附在玻璃表面，荷负电，容易吸引荷正电的 Ag^+，或者说 Ag^+ 被 Sn^{2+} 还原后吸附在玻璃表面形成：

```
      O     Ag
    /   \  /
  Si     Sn
    \   /  \
      O     Ag
```

总之，由于 Ag 已在前处理过程中因诱导反应而沉积在玻璃表面上，下一步就可以按化学镀 Ag 过程而继续沉积了。镀毕必须及时用蒸馏水清洗净表面，否则残留的 $Ag(NH_3)_2OH$ 络合物会迅速使镀件表面变色。洗净后立即干燥为好。

2 镀金

尽管金的价格昂贵，但由于它优越的物理化学性能，特别是电阻率低、不易氧化而成为优良的电接触材料，在电子工业中广为应用。如做印刷线路版的插足、集成线路框架的引线、继电器防腐导电面和触点。目前，金的代用材料是钯及其合金，但钯不能完全代替金，尤其在高真空条件下的应用。金膜能透过可见光、反射红外光和无线电波，能做光线选择过滤器及无线电波反射器。

2.1 化学镀金浴的组成及其反应机理

1）主盐及络合剂　一般均用 $KAu(CN)_2$、$HAuCl_4$、$HAuBr_4$ 等 Au 的络合物，也有用 $AuCl_3$ 的。为了保证镀层结晶细而致密，Au 离子在镀液中均以稳定络合物的形式存在。除上述通用的络离子 CN^-、Cl^- 外，NH_3 及 SO_3^{2-} 也常用。

2）还原剂　虽然很多还原剂均可以从溶液中还原出电位高的贵金属 Au，但适用于化学镀的还原剂主要有酒石酸、甲醛、甘油、葡萄糖、肼、硼氢化物、硼烷胺及次磷酸盐几种。

最近发展的用硼氢化物还原 $Au(CN)_2^-$ 是自催化反应过程。这里的 BH_4^- 并不直接与 $Au(CN)_2^-$ 发生反应，而是它的水解产物——中间体 BH_3OH^-、$BH_2(OH)_2^-$ 在参与还原反应，必须及时补 BH_4^-。

$$BH_4^- + H_2O \longrightarrow BH_3OH^- + H_2$$

$$BH_3OH^- + H_2O \longrightarrow BO_2^- + 3H_2$$

$$6Au(CN)_2^- + BH_3OH^- + 6OH^- \longrightarrow 6Au + BO_2^- + 12CN^- + 5H_2O$$

$$4Au(CN)_2^- + BH_2(OH)_2^- + 4OH^- \longrightarrow 4Au + BO_2^- + 8CN^- + 4H_2O$$

由于 BH_4^- 的水解速度比 Au 的还原速度大得多，造成 BH_4^- 析 H_2 损失，所以硼氢化物的利用率小于 2%。用该镀浴中 Au 盐浓度与镀速作图得出最大镀速处相当的 Au 盐浓度为 0.003 mol/L。

硼氢化物浴既可以在贵金属 Pd、Rh、Ag 及 Au 上沉积，也可以在活性金属 Fe、Co、Ni、Cu 上沉积，不过两类基材上沉积 Au，其开始反应机制不同，贵金属基材上开始是催化反应，而活性金属表面开始却是置换反应。被置换出的金属离子存在于镀液中是不妥的，Cu^{2+} 影响不大，但 Fe^{2+}、Co^{2+} 及 Ni^{2+} 却有害，离子浓度高达 10^{-3} mol/L 时甚至会使镀液分解，Ni^{2+} 在更低浓度下就有害，但由于在 Ni 上镀 Au 的用途广泛而必须予以注意。Cr、Mo、W、Ta、Ti 及 Zr 等金属在浴中虽然较稳定，但无催化沉积 Au 的能力。Si、Al 虽然也能置换出 Au，但因镀浴是强碱介质而被严重腐蚀。

3）稳定剂与加速剂　加入某些物质有利于镀液稳定，如硼氢化物浴中加 EDTA、乙醇胺即有效，究其原因是它们与污染的金属离子络合，掩蔽了镀液中具有催化活性的杂质，减少了它们与还原剂 BH_4^- 的反应而增加了镀液稳定性，这类物质起了稳定剂的作用，但也可以称为辅助络合剂。另一些含硫化物或羧基有机物有利于浴温的提高而不致于分解，也统称为稳定剂。

提高 Au 的沉积速度除了可以用加速剂以外，加强搅拌、提高温度、保持最佳 Au 盐浓度、降低络合剂与游离 CN^- 及 KOH 浓度以及增加还原剂浓度等措施都会有效。Pb^{2+}、Tl^+ 能吸附在 Au 表面起去极化作用从而提高镀速而被称为加速剂，使最高沉速达 10 μm/h。但 Tl_2SO_4 浓度大于 100×10^{-6}，将使光亮而细致的镀层失泽、浴稳定性降低。提高浴温的稳定剂其实也是加速剂，因施镀温度提高自然就加大了沉速。

一般的镀 Au 浴主盐为一价金的氰化物 $KAu(CN)_2$，如改为三价金络合物 $Au(CN)_4^-$ 浴，仍以硼氢化物、硼烷胺做还原剂，补液用 $KAuO_2$、$KAu(OH)_4$，因减少了氰化物聚集而沉速较高，可达 2～8 μm/h。

镀浴中存在如聚乙烯、有些表面活性剂及正光阻材料，会使镀速降低。但聚丙烯、聚四氟乙烯及负光阻材料却无影响。水中杂质对镀速影响也不容忽视，必要时应该用活性炭



处理去离子水或 $KMnO_4$ 处理后再蒸馏的纯净水。

2.2 化学镀金浴配方及工艺

（1）硼氢化物浴

1）常用的硼氢化物浴见表 8.7-4。

表 8.7-4 硼氢化物浴镀 Au（1）

工艺规范＼品种	*A* 液	*B* 液
$KAu(CN)_2$/g·L^{-1}	0.86（0.003 mol/L）	5.8（0.02 mol/L）
KCN/g·L^{-1}	6.5（0.1 mol/L）	6.5（0.1 mol/L）
KOH/g·L^{-1}	11.3（0.2 mol/L）	11.3（0.2 mol/L）
KBH_4/g·L^{-1}	10.8（0.2 mol/L）	10.8（0.2 mol/L）
温度/℃	70	70
镀速/μm·h^{-1}	1.5（搅）	0.5（微搅）

2）储备液配制方法

① 按计量将 KOH 56 g、KCN 32.5 g 溶于 600 mL H_2O（*A* 液）、16.3 g KCN、28.0 g KOH 溶于 500 mL H_2O（*B* 液）；

② 加入 KBF_4 搅拌、溶解，*A* 液 54 g，*B* 液 27 g；

③ 另溶 $KAu(CN)_2$，*A* 液 4.3 g/100 mL，*B* 液 14.4 g/250 mL。按 *A*、*B* 配方，分别混合上述溶液，过滤后稀至 1 L。使用前，*A* 液稀释 5 倍（加 4 L H_2O）、*B* 液稀释 2.5 倍（加 1.5 L H_2O）。储备液可存放两个月以上。

如果镀液足够清洁，在例行操作下适当补充调整成分，工作时间可达 20 h。为保证镀浴稳定，加 Pb^{2+}、Tl^+、有机羧酸稳定剂的配方见表 8.7-5、表 8.7-6。

因 Ni 基上镀 Au 用途广泛而专门发展了这类镀液。但由于起始时的置换反应不可避免，且置换的金层又薄（<0.3 μm），因不能完全覆盖底材继续用硼氢化物浴施镀，不可避免地会发生 Ni^{2+} 污染。

表 8.7-5 硼氢化物浴镀 Au（2）

工艺规范＼配方	1	2①	3	4
$KAu(CN)_2$/g·L^{-1}	1.45（0.005 mol/L）	5	—	未注明
$KAu(CN)_4$/g·L^{-1}	—	—	8	—
KCN/g·L^{-1}	11（0.17 mol/L）	8	—	6.5
KOH/g·L^{-1}	11.2（0.2 mol/L）	120(NaOH)	10~20	11.2（0.2 mol/L）
KBH_4/g·L^{-1}	10.8（0.2 mol/L）	200	3~5	5.4~10.8（0.1~0.2 mol/L）
Na_2EDTA	5	5	—	—
乙醇胺/mL·L^{-1}	50	—	—	—
柠檬酸钠/g·L^{-1}	—	50	—	—
$PbCl_2$/mg·L^{-1}	—	0.5	0.5~1.0	—
明胶/mg·L^{-1}	—	2	—	—
Tl_2SO_4/mg·L^{-1}	—	—	—	（5~100）×10^{-6}
温度/℃	72	75~78	80	70~80
沉速/μm·h^{-1}	1.5（微搅）	8（搅）	<2.5	10

① KBH_4 和 NaOH 一起溶解，其余药品与主盐一起溶解，使用时按 1 份还原剂 10 份主盐比例混合。

表 8.7-6 硼氢化物浴镀 Au（3） g·L^{-1}

工艺规范＼配方	1	2
$KAu(CN)_2$	5	8
KCN	8	10
NaOH	20	20
EDTA 二钠盐	15	—
甘氨酸		
羟基乙二胺三乙酸钠 [hydroxy-ethylene diamine triacetic acid（3Na）]		25
氨基三乙酸 (nitrilotriacetic acid)		20
巯基琥珀酸（mercapto-succinic acid）		3
$NaBH_4$	25	25
温度/℃	90	90
沉速/（μm/h）	12	23

（2）次磷酸盐浴

用 NaH_2PO_2 做还原剂沉积 Au 的过程是非自催化性的。研究表明在 Ni 基上镀开始也是置换过程，但 Ni 的催化活性表面提供了 $H_2PO_2^-$ 在阳极氧化的空间，从而使 Au 能在表面上发生连续沉积，但 Au 层完全覆盖 Ni 底材后镀速就逐渐降低。实验得 93℃ 下镀 15 h、厚度 23 μm、起始镀速有 4.8 μm/h。该浴曾在化学镀镍表面上应用，基材是 Al 金属化的硅集成线路。Au 沉积层多孔，基体金属易扩散到 Au 表面，配方见表 8.7-7。

表 8.7-7 次磷酸盐浴镀 Au

工艺规范＼配方	1	2
$KAu(CN)_2$/g·L^{-1}	2	0.5~10
KCN/g·L^{-1}	—	0.1~6
NH_4Cl/g·L^{-1}	75	—
柠檬酸钠/g·L^{-1}	50	—
NaAC/g·L^{-1}	—	1~30



续表 8.7-7

工艺规范 \ 配方	1	2
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$/g·L^{-1}	10	1 ~ 20
NaOH/g·L^{-1}	—	0.2 ~ 10
pH 值	7 ~ 7.5	4.5 ~ 9
温度/℃	93 ± 2	18 ~ 98
Ni 上镀速/μm·h^{-1}	2.3 ~ 5	0.1 ~ 0.5/15 min

（3）肼浴

用肼做还原剂在 Ni 上镀 Au，92 ~ 94℃下镀 20 h 可得 25 μm厚的 Au 层。当完全变成自催化镀以后沉速下降到 1 μm/h，其镀层的孔隙率远小于 $H_2PO_2^-$ 浴。肼浴初始阶段即有基体催化过程而不单是置换反应，配方见表 8.7-8。

表 8.7-8　肼浴镀 Au①

工艺规范	参　　数
$KAu(CN)_2$/g·L^{-1}	7
柠檬酸/g·L^{-1}	30
NH_4Cl/g·L^{-1}	90
硫酸肼/g·L^{-1}	75
pH 值	5.8 ~ 5.9
温度/℃	95
速度	第 1 h 为 3 μm，后降为 1 μm/h

① 如在化学镀 Ni-P 上镀可在浴中加 $FeSO_4$ 1 g/L。

（4）三价金盐浴

1）用一价金盐浴镀金因含较多游离 CN^- 使镀速偏低，而三价金氰化物浴因不补充含 CN^- 的金盐使其沉积速度有较大的提高。实验证明，$AuCl_3$ 络合物很容易被还原，可以采用一些还原能力较弱的试剂，镀浴具有自催化性能。还原剂有醚取代的叔胺硼烷（ether-substitute tertiary amine boranes）、三甲基胺硼烷（trimethylamine borane）、甲基吗啉硼烷（methyl morpholino borane）、二异丙基胺硼烷（diisopropylamine borane）等。稳定剂有硫醇、碘化物及氰羟基喹啉，浴温高于 35℃，其配方见表 8.7-9。

表 8.7-9　三价金盐浴镀金（1）

配方	工艺规范
A 溶液	$KAuCl_4$　3.0 g/L，用 KOH 调 pH = 14
B 溶液	甲醚代 N－二甲基吗啉硼烷　7.1 g/L $CH_3O(CH_2CH_2O)CH_2CH_2N(CH_3)_2BH_3$ 用 KOH 调整 pH = 14

等体积混合 *A*、*B* 两种溶液，55℃时沉速为 4.5 μm/h，在用 Pd 盐活化过的化学镀镍表面上施镀。

2）另一配方列于表 8.7-10a。

表 8.7-10a　三价金盐浴镀金（2）

工艺规范	配　　方
$KAuCl_4 \cdot 3H_2O$/g·L^{-1}	2
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$/g·L^{-1}	20
二甲基胺硼烷/g·L^{-1}	2
MBT/mg·L^{-1}	1.2
pH 值	11.9
温度/℃	50
沉速（Pd 活化的 Ni 上镀）/μm·h^{-1}	0.64

3）还有一些较常见的还原剂用于三价金浴，配方列于表 8.7-10b。

表 8.7-10b　三价金盐浴镀金（3）

配液 \ 工艺规范 \ 配方	1	2	3
A	$AuCl_3$　10 g NaCl　5.0 g/800 mL	$AuCl_3$　1.5 g NaOH 适量/200 mL	$AuCl_3$　20 g H_2O　100 mL
B	酒石酸　22.5 g NaOH　300 g 乙醇　380 mL H_2O　600 mL	丙三醇　1 份 H_2O　1 份 （按体积计）	HCHO　20 g 葡萄糖　2.5 g 乙醇　20 mL H_2O　30 mL
C	—	—	NaOH　5 g H_2O　20 mL
混合方法	30 mL *A* 液， 70 mL *B* 液混合	将 2 ~ 3 ml *B* 液 加入 *A* 液中	按 *A*:*B*:*C* = 4:1:10 比例混合（体积比）

（5）亚硫酸盐浴

亚硫酸金（Ⅲ）络合物已成功用于电镀 Au，在化学镀中同样可以应用。还原剂有 $H_2PO_2^-$、肼、甲醛、硼烷、二甲基胺硼烷等。研究发现 $Au(SO_3)_2^{3-}$-$H_2PO_2^-$ 或 HCHO 体系是自催化的，但氰化金浴却不是。该结果说明 Au 在非氰化物浴中是上述还原剂氧化的良好催化剂，但在氰化物浴中催化活性被 $Au(CN)_2^-$ 或 CN^- 毒化。配方见表 8.7-11。

表 8.7-11　亚硫酸盐浴镀 Au

工艺规范 \ 配方	$H_2PO_2^-$	BH_4^-	HCHO 浴
$Na_3Au(SO_3)_2$/g·L^{-1}	3	1.5	0.6
Na_2SO_3/g·L^{-1}	15	15	15
1，2-二胺基乙烷/g·L^{-1}	1	1	—
KBr/g·L^{-1}	1	1	—
Na_2EDTA/g·L^{-1}	1	1	—
柠檬酸钠/g·L^{-1}	—	—	5
NH_4Cl/g·L^{-1}	—	—	7
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$/g·L^{-1}	4	—	—
$NaBH_4$/g·L^{-1}	—	0.6	—
37%HCHO/g·L^{-1}	—	—	1
pH 值	9	10	—
温度/℃	96～98	96～98	96～98
沉速/μm·h^{-1}	0.5	2.7	10

3　镀钯

铂族金属镀层主要用于电子器件，如用 Pd 及其合金代替镀 Au 的接触件和一些装饰零部件。钯层纯度高、结合力好。由于钯的催化活性强，化学镀钯能用许多种还原剂使之自催化沉积。目前应用的还原剂有肼及其衍生物、次磷酸盐、甲醛及硼烷等，现分述如下。

3.1　肼浴

为 20 世纪 50 年代就开始用的镀浴，主盐是氯化四氨钯 $Pd(NH_3)_4Cl_2$，也可以用钯氨络合物。络合剂 EDTA 起到稳定镀液的作用。肼还原 Pd 盐的反应式为

$$2Pd(NH_3)_4^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \longrightarrow 2Pd + 8NH_3 + N_2 + 4H_2O$$

温度在 40～80℃，镀速从 3.8～14.7 μm/h 呈线性增加，但维持在该温度范围内一段时间后，因 Pd 的催化活性使肼分解，镀速会迅速下降为零，例如，$T > 70$℃ 时，开始镀速为 15 μm/h，两小时后降到约 4 μm/h，四小时降为零。肼浴配方见表 8.7-12。

表 8.7-12　肼浴镀 Pd（1）

工艺规范 \ 镀浴	A	B
$Pd(NH_3)_4Cl_2$/g·L^{-1}	5.4	7.5
Na_2EDTA/g·L^{-1}	33.6	8.0
NH_4OH/g·L^{-1}	350	280
肼/g·L^{-1}	0.3	1 M，8 mL/h
温度/℃	80	35±5
沉速/μm·h^{-1}	25.4	0.9
施镀面积/cm^2·L^{-1}	100	1 000

A 浴液做挂镀用，B 浴液适用于滚镀。

该浴中的 EDTA 虽然已经具有稳定镀液的作用，但还远不够稳定，研究报导了许多稳定剂和加速剂，如少量的硫脲，其配方见表 8.7-13。

表 8.7-13　肼浴镀 Pd（2）

工艺规范	参　数
$PdCl_2$/g·L^{-1}	5
Na_2EDTA/g·L^{-1}	20
Na_2CO_3/g·L^{-1}	30
28%NH_4OH/mL·L^{-1}	100
硫脲/g·L^{-1}	0.000 6
肼/g·L^{-1}	0.3
温度/℃	80
沉速/μm·h^{-1}	15.6

肼浴曾在 Fe、Ni、Co、Al、贵金属 Ag、Au、Pt 及活化后的塑料、陶瓷及玻璃等表面施镀。镀层光亮。实施过程中注意补加主盐及还原剂以维持浴在正常成分。沉积物密度为 11.96 g/cm^3、纯度达 99.4%，KnooP 硬度为 150～350（25 g 载荷），与镀速有关。

由于肼的自催化活性容易造成镀浴分解，即使加稳定剂也不理想，故发展了其他镀 Pd 浴。

3.2　次磷酸盐浴

最早的次磷酸盐浴是用 EDTA、乙二胺等络合剂以稳定镀液，因浴中金属杂质也被络合而提高镀层纯度。配液时将 $PdCl_2$ 与络合剂一起溶解并在 70℃ 放置 24 h 使之充分络合，冷至 20℃，加入还原剂，施镀过程中直接补加 $PdCl_2$、酸及还原剂，配方见表 8.7-14。

表 8.7-14　次磷酸盐浴镀 Pd（1）

工艺规范	参　数
$PdCl_2$/g·L^{-1}	10
Na_2EDTA/g·L^{-1}	19.0
乙二胺/g·L^{-1}	25.6
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	4.1
pH 值	4.1（稀 HCl 调节）
温度/℃	71

有用 NH_3 做络合剂的 NaH_2PO_2 浴，配储备液时先把 $PdCl_2$ 20 g 溶于 40 mL 浓 HCl，加适当氨水，稀至 1 L。室温至少放置 20 h 后过滤备用。NH_4Cl 有稳定剂作用，但影响沉速。使用前加入还原剂。该镀浴沉速几乎随 Pd 的消耗而呈线性降低，但补足钯氨络合物后可以回升。NaH_2PO_2 利用率约 31%。温度高、$H_2PO_2^-$ 浓度大，虽然沉速快，但浴的稳定性下降，配方见表 8.7-15。

表 8.7-15　次磷酸盐浴镀 Pd（2）

工艺规范	参　数
$PdCl_2$/g·L^{-1}	2
HCl（38%）/mL·L^{-1}	4
NH_4OH（28%）/mL·L^{-1}	160
NH_4Cl/g·L^{-1}	27
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$/g·L^{-1}	10
pH 值	9.8±2.0
温度/℃	50～60
沉速/μm·h^{-1}	2.5

镀层中含磷 1.5%，硬度约 165HV。化学镀 Pd 可以在钢、铜、黄铜等基材上进行；化学镀 Ni、Au 表面可自发进行。为缩短孕育期，先把镀件放在 0.1 g/L$PdCl_2$ + 0.5 mLHCl/L 溶液，室温浸 30 s，水冲洗后立即施镀。

用 $Na_2S_2O_3$ 做稳定剂（$<10^{-4}$ mol/L）只要浓度控制得当，不仅镀液稳定，还可以提高镀速。$Na_2S_2O_3$ 浓度大于 3×10^{-3} mol/L 则停镀。沉速与 Pd 盐浓度有关，浓度高达 0.06 mol/L后镀速反而降低，0.03 mol/L 为最佳值。温度高达 65℃会造成镀液分解，配方见表 8.7-16。

表 8.7-16　次磷酸盐浴镀 Pd（3）

工艺规范	参　　数
$PdCl_2$/g·L^{-1}	3.6 ~ 4.4（0.020 ~ 0.025 mol/L）
NH_4OH　28%/mL·L^{-1}	10 ~ 20
$Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$/g·L^{-1}	0.037 ~ 0.045（1.5 ~ 1.8 × 10^{-4} mol/L）
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$/g·L^{-1}	10.6 ~ 21.2（0.1 ~ 0.2 mol/L）
pH 值	8 ~ 10
温度/℃	40 ~ 50
沉速/μm·h^{-1}	2 ~ 3

与化学镀 Ni 相似，镀 Pd 也有用焦磷酸盐与 NH_4OH 做络合剂、F^- 做加速剂的报导。用等摩尔浓度比的 Pd 盐和 $H_2PO_2^-$ 配液，使用后的镀液放置两月未见分解（在密闭玻璃瓶中），配方见表 8.7-17。

表 8.7-17　次磷酸盐浴镀 Pd（4）

工艺规范	参　　数
$PdCl_2$/g·L^{-1}	8.9 ~ 9.8
$Na_4P_2O_7\cdot10H_2O$	49.1 ~ 53.5
NH_4OH　25%/mL·L^{-1}	8
NH_4F/g·L^{-1}	11.4 ~ 14.8
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$/g·L^{-1}	5.3
pH 值	10.4
温度/℃	45 ~ 50

在 5 ~ 10 μm 厚 Pd 层中未观察到裂纹。含 1% ~ 2.5%P 的镀层平均硬度为 360HV（电镀层为 200 ~ 270HV）。Ni 上镀 2 ~ 3 μm 厚 Pd 层孔率 3 ~ 4 个/100 cm^2。在 Ni、Pt、Ag、Co、铜及可伐合金、石墨、玻璃上的 Pd 镀层均平整光亮。次磷酸盐浴镀 Pd 对杂质 Zn、Fe、Cu、Ni 及某些有机物敏感，如含 0.4 mg/L Zn^{2+}，50℃下镀液稳定性下降了 7 倍，同浓度 Fe^{3+} 下降 3 倍，0.5 g/L 糖精或明胶下降 4 倍。

用硫代乙二醇酸（TGA，thiodiglycolic acid）做稳定剂的镀浴，为缩短孕育期将 NaH_2PO_2 与 $PdCl_2$ 摩尔比提高到超过 4，TGA 在 5 ~ 200 mg/L、NH_4OH 在 50 ~ 200 mL/L 浓度范围内镀速不变，便于较长期使用。镀层光亮，磷量小于 2%，在沉积初期磷量较高。与肼浴镀 Pd 一样，次磷酸盐浴也有用巯基甲腈做稳定剂、苯的水溶性衍生物做加速剂的配方，见表 8.7-18。

表 8.7-18　次磷酸盐浴镀 Pd（5）

工艺规范 \ 配方	1	2
$PdCl_2$/g·L^{-1}	1.78	7
NH_4OH	28% 200 mL/L	25% 100 mL/L
Na_2EDTA/g·L^{-1}	3.7	—
硫代乙二醇酸/g·L^{-1}	0.02	—
2-氨-5-氧代磺酸/g·L^{-1}	—	10
N，N'-二-P 苯磺酸-C-巯基甲腈/（g/L）	—	0.015
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$/g·L^{-1}	6.36	15
琥珀酸钠/g·L^{-1}	—	75
pH 值	—	8.5 ~ 9.0
温度/℃	40	70
沉速/μm·h^{-1}	1.1（0.03M$PdCl_2$ 达 2 μm/h）	15 ~ 20
装载比/dm^2·L^{-1}	—	5

4　镀铂

化学镀 Pt 用得不多，所以资料较少，近年发展也不快。也是用肼或硼氢化物做还原剂。

4.1　肼浴

是较早化学镀 Pt 的配方，能在 Ag、Cu、Fe、Ni、Mo、Ti 等金属上镀装饰层，加适当稳定剂后甚至可以在 Ni 粉、石墨粉上镀。非导体材料如 ABS 塑料上也可以施镀，表 8.7-19 是碱性肼浴镀 Pt 配方。pH 值维持在 10 为好，低了沉速慢，高了易出沉淀。乙二胺为稳定剂，也可用其他含 N 化合物如 EDTA、喹啉及磺酸盐代替。$Na_2Pt(OH)_6$ 用沸 H_2PtCl_6 溶液加过量 NaOH 制成。肼不稳定，易水解损失，必须在镀前加入。为保证镀液稳定性及镀速，肼宜分批少量加入。

表 8.7-19　肼浴镀 Pt（1）

工艺规范	参　　数
$Na_2Pt(OH)_6$/g·L^{-1}	10
NaOH/g·L^{-1}	5
乙二胺/g·L^{-1}	10
肼/g·L^{-1}	1（间隙性补充以维持该浓度值）
温度/℃	35
沉速/μm·h^{-1}	12.7

镀 Pt 的肼浴有酸、碱浴两类，酸浴是 H_2PtCl_6 的 HCl 溶液（1 g/100 mLPt），加 1%盐酸肼、60 ~ 70℃、沉积出 1.5 μm 低应力 Pt 层，如搅拌甚至可得到 7.6 μm 厚的光亮 Pt 镀层。加入 0.1 ~ 1 g/L 各种磺酸，如苯磺酸、萘二磺酸、水杨酸及非离子型表面活性剂，有利于镀浴稳定、降低应力和工件表面的气体逸出。只要浴组成恰当、装载比合适，能把浴中 Pt 在镀液变成非活性以前基本沉积出来。实验测得起始镀速为 5.3 μm/h，半小时后镀速即降到零，这时已有 98%的 Pt 被还原出来。

也可以用二亚硝基二氨铂作主盐，用肼还原的反应式为

$$2(NH_3)_2Pt(NO_2)_2 + N_2H_4\cdot H_2O \longrightarrow 2Pt + 5N_2 + 9H_2O$$

该反应特点是无反应产物聚集。配方中的 $NaNO_2$ 和 Na_2HPO_4 是稳定剂与加速剂，反应温度保持在 60 ~ 95℃、pH7 ~ 9，逐渐滴加肼的水溶液。本工艺能在金属陶瓷、塑料及玻璃等非

金属上镀，Ni、Pt、Pd 等活性金属上能直接施镀，而 Cu、Ag、Au 等表面必须诱发。

亚硝基氨铂浴见表 8.7-20，其配方中羟基胺是有效的稳定剂，浴温低、稳定、Pt 利用率高，镀层韧性好，适合折叠材料上施镀，如离子交换膜，也能在陶瓷及玻璃上镀。

表 8.7-20 肼浴镀 Pt（2）

工艺规范 \ 配方	1	2
$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$/g	0.5	—
$K_2Pt(NO_2)_4$/g	—	0.6
28% NH_4OH/mL	50	20
H_2O/mL	250	100
先配铂盐，再加下述还原剂		
50% $NH_2OH\cdot HCl$/mL	10	—
固体 $NH_2OH\cdot HCl$/g	—	0.2
80%肼/mL	5	3
H_2O（加至体积）/mL	400	200
pH	11.7	11.8
温度/℃	40～50	40～50
沉速及收得率	3 μm/2h，95%	2.5 μm/2h，98%

4.2 硼氢化物浴

用乙二胺做络合剂、$NaBH_4$ 做还原剂、绕丹宁（Rhodanine）（2-巯基-4 羟基噻唑）（2-mercapto-4hydroxythiazoe）做稳定剂，主盐是四价铂盐 Na_2PtCl_6，加 BH_4^- 后立即被还原成二价 Pt，每摩尔铂消耗 1/8 mol 还原剂。该镀浴稳定，适于 Cu 及活化后玻璃和塑料上镀 Pt，镀层质量好、结合力强。有报导认为加（0.5～1）$\times 10^{-4}$ mol/L CdEDTA 能提高镀层亮度，绕丹宁有利于 Pt 完全析出，MBT 及二乙二基硫代氨基甲酸酯钠盐（sodium diethyldithiocarbamate）也是良好的稳定剂，配方见表 8.7-21。

表 8.7-21 硼氢化物浴镀 Pt

工艺规范	参　数
$Na_2PtCl_6/g\cdot L^{-1}$	2.3（0.005 mol/L≈1 g/L Pt）
乙二胺/$g\cdot L^{-1}$	30（0.5 mol/L）
$NaOH/g\cdot L^{-1}$	40（1.0 mol/L）
绕丹宁/$g\cdot L^{-1}$	0.1（0.000 7 mol/L）
$NaBH_4/g\cdot L^{-1}$	0.5 g/L（0.013 mol/L）
温度/℃	70
装载比/$dm^2\cdot L^{-1}$	0.5～1
沉速/$\mu m\cdot h^{-1}$	1.5

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第 8 章　化学镀钴及其合金

钴的标准电极电位是 −0.28 V（$Co^{2+} + 2e \longrightarrow Co$），比镍负，在用次磷酸盐做还原剂的酸性镀浴中沉积速度缓慢，甚至得不到钴的镀层。只有在碱性浴中沉积才有较高的速度，使反应得以正常进行。化学镀钴与镀镍的机理类似，用次磷酸盐做还原剂的反应式在碱性镀浴中可以写成

$$(CoX_n)^{2+} + H_2PO_2^- + 3OH^- \longrightarrow Co\downarrow + HPO_3^{2-} + 2H_2O + nX$$

X 表示络合剂。与化学镀镍相似，次磷酸根也同样会反应析出 H_2 和 P，所以沉积层是 Co-P 合金并同时伴随氢气逸出。

化学镀钴是随着计算机中对磁记录材料的需求而发展起来的。主要是用它优异的磁性能，其他应用较少。

1　化学镀钴

化学镀钴与化学镀镍十分相似，还原剂有次磷酸钠、硼氢化钠、胺基硼烷、肼及甲醛等，但目前主要还是用 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$。各种还原剂的工作参数如表 8.8-1 所示。用硼化物做还原剂得到的镀层是 Co-B 合金。

表 8.8-1　化学镀钴用还原剂的工艺参数

工艺规范 \ 名称	NaH_2PO_2	HCHO	$NaBH_4$	DMAB	N_2H_4
还原剂浓度/mol·L⁻¹	0~0.4	0~1.0	0.01~0.1	0~8 g/L	0~2.0
pH 值	7~9.5	11.0~13.2	11.5~13.8	6.0~6.8	11.0~13.0
T/℃	17~77	5~57	4~47	14~56	25~66

化学镀钴用的主盐有氯化钴 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$，红色单斜晶系，相对分子质量 237.9，在水中溶解度 76.7（0℃）及 190.7（100℃）g/100 mL；硫酸钴 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$，粉红色单斜晶系，相对分子质量 281.1，在水中溶解度 60.4（4℃）及 67（70℃）g/100 mL。有用磺酸钴做主盐的报导，其浓度在 0.1~0.3 mol/L，80℃下施镀，镀膜磷含量 3.5%~4.2%，当膜厚从 150 nm（1 500 Å）增至 800 nm（8 000 Å）时，矫顽力随之减小，如镀在卡普隆基材上矫顽力为 800 Oe[❶]，厚度增加矫顽力下降了100 Oe。

常用络合剂仍然是羟基羧酸盐，如柠檬酸盐、酒石酸盐，还有铵盐及焦磷酸盐等。络合剂仍以用多元为好，如常见的柠檬酸盐与铵盐合用，前者为主络合剂。这些络合剂还兼作缓冲剂，所有配方中各类铵盐都可以做缓冲剂。

化学沉积钴浴中很少用稳定剂，当然不是指所有的镀钴浴。常用的硫脲浓度在 5.8×10^{-6} mol/L 时是良好的加速剂，只有大于该浓度才起稳定剂的作用。次磷酸盐浴中 Co^{2+} 常氧化为 Co^{3+}，其作用犹如稳定剂。还有用咪唑（imidazole）做稳定剂的报道。

用次磷酸盐做还原剂化学镀钴的配方见表 8.8-2，表 8.8-3 是用其他还原剂化学镀钴的配方。表中所列的主盐与还原剂浓度一般都是最佳值，取该值则可得到最大的沉积速度，小于或大于该值沉积速度都会降低。如表 8.8-2 中钴盐浓度一般都在 0.1 mol/L、次磷酸盐浓度取 0.2 mol/L，pH 值 7~10、温度 70~90℃。配方 1 的柠檬酸盐浓度较低，当柠檬酸盐/Co^{2+} 摩尔比小于 1 时，沉积速度不快，只有当柠檬酸盐/Co^{2+} 摩尔比大于或等于 1 时，沉积速度提高，镀液稳定，镀层质量也较好，如配方 2~5。络合剂浓度太大，沉积速度也会下降。柠檬酸系中存在的铵盐也会影响沉积速度，一般以柠檬酸盐/NH_4^+ 摩尔比为 0.2 最好，由于氨与钴离子也形成络合物，过量时将使沉积速度降低。二价钴氨络离子容易氧化成三价络离子，但铵盐存在有利于改善镀层的外观。

表 8.8-2 中不含铵盐的镀液分为氨碱和强碱两类，前者用氨水调节 pH 值，如配方 7、8，后者直接用 NaOH 溶液调节 pH 值，如配方 9、10。由于 OH^- 对 Co^{2+} 无络合能力，pH 值的调整控制尤其重要，pH<7 还原速度极其缓慢，镀层中磷量较高。酒石酸盐浴 pH>9、柠檬酸盐浴 pH>11，会析出粉白色 $Co(OH)_2$ 沉淀（溶度积为 2×10^{-15}），pH 值低有利于镀液稳定。在强碱类镀浴中加 H_3BO_3 有缓冲作用，还可以提高沉积速度。实验证明柠檬酸浴加 H_3BO_3 后速度增加两倍、酒石酸浴提高了 10 倍，达 15~20 μm/h。

表 8.8-2　次磷酸盐浴化学镀钴配方　　g·L⁻¹

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	—	20	—	20	14	—	—
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	30	30	27	7.5	—	34.5	—	—	28	22.5
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	20	9	3.5	20	20	17	16	25	25
柠檬酸钠	35	100	90	18①	50	20	44	—	60	—
酒石酸钾钠	—	—	—	—	—	—	—	140	—	140
丙二酸	—	—	—	—	—	5.4	—	—	—	—
硼酸	—	—	—	—	—	—	—	—	30	30
NH_4Cl	50	50	45	12.5	40	66②	—	—	—	—
pH 值	9~10	9~10	7.7~8.4	8.2	9.2	9	9~10	9~10	7	9
T/℃	90~92	90	75	80	90	80	90	90	90	90
沉速/μm·h⁻¹	15	3~10	0.3~2	—	6.4	—	15	16	10	15

① 柠檬酸。
② $(NH_4)_2SO_4$。

❶ 1 Oe ≙ (1 000/4π) A/m。

表8.8-3中用二甲基胺硼烷做还原剂的配方中有用吡啶、柠檬酸和 $CrCl_3$ 混合物做稳定剂的，它们不像硫化物或重金属稳定剂那样会在镀层中共沉积。有人曾在 BH_4^- 与肼同时使用的镀钴浴中用 $Na_2S_2O_3$、$K_2S_2O_5$ 或 H_2SeO_4 做稳定剂，在Cu、Fe、Ti基材上得到含B约3%的Co-B镀层。用HCHO做还原剂在用 Sn^{2+}-Pd^{2+} 敏化活化的玻璃表面沉积出无P、B的光亮而有磁性的金属膜，沉速小于或等于 4×10^{-3} μm/min，伴随局部析 H_2。

化学镀钴膜具有优异的磁性能，尤其是Co-P膜。磷含量在2%～6%镀膜的结构是P在α-Co中的固溶体，它的磁性能可以通过镀液组成及工艺参数变化予以调整。Co-P膜的矫顽力随晶粒大小、取向及膜厚等在很宽范围内变化。一般沉积出的硬磁膜矫顽力为200～1 000 Oe，沉积出的软磁膜的矫顽力只有1～10 Oe。合金膜薄、矫顽力小、单轴各向异性。

镀浴等参数对Co-P膜磁性能影响见表8.8-4。

表8.8-3 其他还原剂化学镀钴配方 $g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3①	4	5	6	7	8	9
$CoSO_4\cdot7H_2O$	25	30	14	—	—	—	—	—	0.5～2.4
$COCl_2\cdot6H_2O$	—	—	—	20～25	24	10	12～19	14	—
DMAB	4	4	4.5	—	—	—	—	—	
$NaBH_4$	—	—	—	0.6～1.0	2	1	—	—	
$N_2H_4\cdot HCl$	—	—	—	—	—	—	68～72	$N_2H_4\cdot H_2O$ 58	
HCHO	—	—	—	—	—		—	—	3～6
柠檬酸钠	—	80	—	80～100	30	EDTA 35	—	205	—
酒石酸钾钠	—	—	—	—	—	—	90～112	—	
丁二酸钠	25	—	—	—	—	—	—	—	
NH_4Cl	—	60	—	1～5	—	—	—	—	
NH_4OH	—	60	—	—	—	—	—	—	
50%乙二胺	—	—	—	50～60	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	4～40	—	40	—	—	280～360
稳定剂	—	—		H_2SeO_3 0.003～0.3	—	—	硫脲 (2～4)×10^{-6}	—	—
pH值	5.0	9.0	5.2	—	11.2		11	11.5～12	—
温度/℃	70	80	60～90	60	22	60～80	90～95	92～95	30
沉速/$\mu m\cdot h^{-1}$	—	—	—	—	—	—	6	4	—

① 加0.25 mol/L醋酸缓冲液。

表8.8-4 影响Co-P膜磁性能的各种因素

因素	矫顽力 H_c	剩磁 B_r	饱和磁感应强度 B_s	角形比 B_r/B_s	磁矩 M_m
基材	小	—	—	—	—
前处理	有可能明显	—	—	—	—
Co^{2+} 浓度增加	降低	增加	增加	无变化	—
$H_2PO_2^-$ 浓度增加	随膜厚变化增加至最大值	降低	降低	降低	—
添加剂	可变	—	—	—	可变
pH值增加	pH=8.1增至最大	无变化	无变化	增加	pH8.1～8.8时最大
温度增加	降低	无变化	—	无变化	—
搅拌	可变	—	—	—	—
外加磁场	可变	无变化	无变化	无变化	—
膜厚增至大于50 nm	降低	降低	降低	降低	无变化
P量增加	在3.8%～4.2%P范围增至最大值				降低



续表 8.8-4

因素	矫顽力 H_c	剩磁 B_r	饱和磁感应强度 B_s	角形比 B_r/B_s	磁矩 M_m
晶粒尺寸增加	到 30 ~ 45 nm 增至最大				
应力	可变	—	—		
热处理	可变	—	—	无变化	—

2　化学镀钴基多元合金膜

Co 与 Ni 一样具有自催化性能，合金镀层中的成分能在很宽范围内变化，可以做合金镀层中的主体金属。Fe、Cu、W、Mo、Zn 等金属离子在含钴盐溶液中虽无催化作用，但对 Co 的自催化沉积性能并无影响，又比较容易被还原，能够以一定数量与 Co-P 共沉积，构成化学镀钴基多元合金。

2.1　Co-Ni-P 合金

Co-Ni-P 磁性膜的矫顽力高、角形比好，多用于计算机磁记录系统。表 8.8-5 是其镀浴配方供参考。

表 8.8-5a　化学镀 Co-Ni-P 膜浴配方　$g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1 范围（最佳）	2
$CoSO_4\cdot 7H_2O$	12.6 ~ 22.5（16.9）	—
$NiSO_4\cdot 7H_2O$	5.6 ~ 15.5（11.2）	—
Co + Ni	—	14
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	10.6 ~ 31.8（21.2）	—
$N_2H_4\cdot HCl$	—	68
酒石酸钠	—	106
苹果酸钠	36 ~ 107（72）	—
丁二酸钠	49 ~ 113（81）	—
丙二酸钠	30 ~ 89（44）	—
$(NH_4)_2SO_4$	6.6 ~ 79（13.2）	—
pH 值	8.9 ~ 9.3（NH_4OH 调节）	12（NaOH 调节）
温度/℃	75 ~ 85	90

表 8.8-5b　化学镀 Co-Ni-B 合金膜配方　$g\cdot L^{-1}$

工艺规范	参　数
Co + Ni（氯化物）	25（Co 占 10% ~ 50%）
$Na_4P_2O_7\cdot 10H_2O$	50
DMAB	10
pH 值（NH_4OH 调节）	10.5

对沉积速度影响最大的因素是$Ni^{2+}/[Co^{2+}+Ni^{2+}]$的摩尔浓度比，沉积开始随该比值增大沉速上升，0.3 mol/L 以后达到最大沉速后持平。合金膜成分也随该摩尔比值变动，膜中 Co 含量随$Ni^{2+}/[Co^{2+}+Ni^{2+}]$比增加而下降，Ni 含量上升。

2.2　Co-Fe-P 合金配方（见表 8.8-6）

镀膜中 Fe 量与浴中$[(Fe^{2+}/Co^{2+}+Fe^{2+})\times 100]$百分数有关，当该值大于 20%，膜中 Fe 量急剧上升，直到 35%后上升速度减缓。用上述配方得到的镀膜中铁在 0% ~ 25%、磷在 4.8% ~ 0.3%范围内变化，Fe 多、P 少；或反之。

表 8.8-6　化学镀 Co-Fe-P 合金浴液配方

工艺规范	参　数
$CoSO_4\cdot 7H_2O/g\cdot L^{-1}$	25
$FeSO_4\cdot 7H_2O/g\cdot L^{-1}$	0 ~ 20
$(NH_4)_2SO_4/g\cdot L^{-1}$	40
柠檬酸钠/$g\cdot L^{-1}$	30
次磷酸钠/$g\cdot L^{-1}$	40
pH 值	8.1 ± 0.1
T/℃	80 ± 1.0
沉速/$\mu m\cdot h^{-1}$	10

Co-Fe-P 膜矫顽力的大小与 Fe 量有关，Fe 在 0% ~ 10%范围，H_c 随 Fe 量增加而急剧下降，当 Fe > 10%以后 H_c 即趋于平稳。膜厚与 H_c 成反比、膜愈厚 H_c 愈小。某 Co-Fe-P 膜中 Co > 95%，H_c 在 600 ~ 1 400 Oe。含 Fe6% ~ 40%，膜的 H_c 降至 50 ~ 150 Oe，高 H_c 对应 500 nm 厚膜、低 H_c 对应 100 nm（1 000 Å）膜。三元钴基膜合金成分、膜厚与磁性能关系汇集在表 8.8-11 中，供读者参考。

2.3　Co-W-P 及 Co-Ni-W-P 合金

镀浴配方也有氨碱和强碱两类，络合剂有柠檬酸和酒石酸盐（见表 8.8-7）。Co-W-P 膜的特点是可以在不改变剩磁条件下提高矫顽力。

表 8.8-7　化学镀 Co-W-P 合金配方　$g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4	5
$CoSO_4\cdot 7H_2O$	14	14	14	14	—
$CoCl_2\cdot 6H_2O$	—	—	—	—	30
$Na_2WO_4\cdot 2H_2O$	10 ~ 50	10 ~ 50	10 ~ 50	10 ~ 50	30
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	21	21	21	21	20
柠檬酸钠	59	—	59	—	80
酒石酸钾钠	—	140	—	140	—
$(NH_4)_2SO_4$	66	66	—	—	—
NH_4Cl	—	—	—	—	50
H_3BO_3	—	—	31	31	—
NH_4OH（25%）	—	—	—	—	60mL/L
pH	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	8 ~ 10	8.9
T/℃	90 ~ 95	90 ~ 95	80 ~ 90	80 ~ 90	95

镀膜中 W 量随浴 Na_2WO_4 浓度增加而上升，配方 1、2 得到膜层的合金成分中 Co-9W-4P。浴中 WO_4^{2-} 浓度大沉积速度低，表中配方 1、2 的沉积速度较快。

在 Co-Ni-P 浴中加适量的 Na_2WO_4，可得到 Co-Ni-W-P 合金膜，其磁性能远比 Co-W-P、Co-Ni-P 膜好。在化学镀 Ni-P 层上再沉积一层 Co-Ni-W-P 膜，其角形比明显提高。用作高

密磁盘的镀膜含 Ni24%、W1.3%、H_c 达 1 700 Oe、B_r/B_s = 0.5。化学镀 CoNiWP 膜的配方见表 8.8-8。

表 8.8-8　化学镀 CoNiWP 浴液配方

工艺规范	参　数
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$/g·L^{-1}	0~28
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$/g·L^{-1}	0~28
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$/g·L^{-1}	0~33
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$/g·L^{-1}	20
$(NH_4)_2SO_4$/g·L^{-1}	66
丙二酸钠/g·L^{-1}	133
葡萄糖/g·L^{-1}	90
pH 值（NH_4OH 调）	9
T/℃	85

浴中 $Ni^{2+}/Ni^{2+} + Co^{2+}$ 摩尔比为 0.3 时沉积速度趋于稳定，不再随该比值增加而上升。Na_2WO_4 浓度影响与 CoWP 膜一样，浓度愈大沉积速度愈小，直至 0.6 mol/L 浓度后趋于稳定。当 Na_2WO_4 浓度为 0.1 mol/L 时所获得镀膜的组成为：Co69%、Ni23.2%、W6.4%、P1.4%。一般化学镀 Co-Ni-W-P 膜的矫顽力约 700 Oe、角形比为 0.6。Na_2WO_4 浓度在 0.02~0.04 mol/L 范围内，矫顽力随浓度增加而降低，Na_2WO_4 浓度增至 0.04 mol/L 后在 500 Oe 持平，角形比随 Na_2WO_4 浓度增加从 0.7 降至 0.4 左右。

还有一点值得注意的是基材对 Co-Ni-W-P 磁性能影响，实验发现在铜基材上先化学镀 Ni-P 层再镀 Co-Ni-W-P，矫顽力虽然变化不大，但角形比增大，在 0.70~0.79 范围，正好弥补该膜层角形比低的不足。

2.4　Co-Zn-P 合金

在 Co-P 镀浴中加入锌盐，即 $ZnCl_2$ 或 $ZnSO_4$，便可得到 Co-Zn-P 膜，它的磁性能优异（见表 8.8-11）。其配方见表 8.8-9。

表 8.8-9　化学镀 Co-Zn-P 合金浴液配方

工艺规范	参	数
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$(或 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$)/g·L^{-1}	7.5	(2.8)
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$/g·L^{-1}	3.5	2
柠檬酸(或柠檬酸钠)/g·L^{-1}	19.8	(9.0)
NH_4Cl/g·L^{-1}	12.5	—
H_3BO_3/g·L^{-1}	—	3.1
$ZnCl_2$(或 $ZnSO_4$)/g·L^{-1}	1	(1.6~3.2)
KCNS/g·L^{-1}	0~0.002	—
pH 值	8.2	8.5~10(NaOH 调)
T/℃	80	93

以 $ZnSO_4$ 浴为例，$ZnSO_4$ 浓度对沉速影响与 pH 值有关，在 pH7.8~8.0 范围内沉速随锌盐浓度增加而下降，至1.5 g/L 浓度趋于稳定。pH 值再增加沉速与锌盐浓度关系不大。膜中含 Zn 量随锌盐浓度增加而上升，pH 值高尤甚。如含 $ZnSO_4$ 3.7 g/L，当 pH = 7.5，膜中含 Zn ≤ 1.3%；pH = 9.0、Zn 为8.0%；pH≥10、含 Zn 为 11%，再提高锌盐的浓度膜中含锌量也不再变化。膜中磷含量与浴中锌盐量成反比，pH 值高更加明显。$ZnCl_2$ 浴镀膜中 Zn 和 P 含量均含 4%左右。

镀浴 pH 值对镀层平整度影响显著，只有 pH≥9，膜层的晶粒尺寸均匀，才外观平滑，且与膜层厚度关系不大。

Co-Zn-P 膜的磁性能比 Co-P 膜好，表现在它厚度为0.5 μm 时 H_c = 1 080 Oe（Co-P 只有 20~50 Oe）、角形比为 0.6~0.7。

2.5　其他 Co-Me（Cu、Mo、Re）-P 合金

用次磷酸盐还原 Co^{2+} 的镀浴中加入 Cu、Mo、Re 等金属离子，可沉积出它们的三元钴基合金膜，配方见表 8.8-10。

Co-Re-P 矫顽力参考表 8.8-11。

表 8.8-10　化学镀 Co-Me-P 合金　g·L^{-1}

工艺规范 \ 配方	Cu	Re	Mo
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	20	—	—
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	—	30	20~30
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	20	20	15~20
柠檬酸钠	50	80	80~100
NH_4Cl	40	50	40~50
NH_4OH（25%）	35	60	调 pH 值
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0~1.2	—	—
$KReO_4$	—	0.8	—
$(NH_4)_2MoO_4$	—	—	0.004~0.4
pH 值	8.9~9.1	8.9	9~9.5
T/℃	90	95	85~90
沉速/（μm/h）	5	—	5
膜成分(%)	23Cu、2-3P	30Re、2P	1Mo、3P

表 8.8-11　三元钴基合金膜磁性能数据

第三金属 /%	w_P/%	矫顽力 H_c /kA·m^{-1}	饱和磁感应强度 B_m/10^{-4} T	膜厚/nm
Ni 15~40	2~12	21.6~600	90~110	50~250
Ni 50~75	1~11	1.12~1.2	40~80	200~8000
Fe 1~5	约 4	48~118.4	110	50~1000
Fe 6~40	0.3~3.7	0.4~12	125~189	50~1000
Re 30	2	0~23.2	—	—
W 9	2	20~32	—	—
Zn 3.5~4	—	54.4~72	—	100~500
Zn 4~8	4	80~86.4	—	2000
Sn 1~3	2	22.4	—	—

2.6　Co-Fe-B 合金

用 $NaBH_4$ 或 DEAB 做还原剂的镀 Co 浴中加入铁盐，可得 Co-Fe-B 膜，其配方见表 8.8-12。

表 8.8-12　化学镀 Co-Fe-B 合金浴液配方

工艺规范	参　数
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$/g·L^{-1}	25
$NaBH_4$/g·L^{-1}	1
柠檬酸钠/g·L^{-1}	100
NH_4Cl/g·L^{-1}	40
乙二胺/g·L^{-1}	60
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$/g·L^{-1}	20
H_2SeO_3/g·L^{-1}	0.3
T/℃	60

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第9章　化学镀镍基多元合金

1　Ni-Me-P 系三元合金

1.1　Ni-Co-P

用次磷酸盐做还原剂，在氨碱性溶液中，以柠檬酸盐或酒石酸盐做络合剂，同时加入镍盐及钴盐，即可沉积出 Ni-Co-P 合金镀层。如降低镍盐浓度，镀层中钴量上升、沉积速度下降，磷含量则随镀液的组成变化在较宽范围内波动。实验发现用酒石酸盐做络合剂的镀速比柠檬酸盐快。表 8.9-1是化学镀 Ni-Co-P 合金的一些配方，供参考。

表 8.9-1　化学镀 Ni-Co-P 合金配方　　$g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	30	15	—	25	—	—	—	43	—
$NiSO_4\cdot 7H_2O$	—	—	25	—	14	14	14	—	18
$CoCl_2\cdot 6H_2O$	30	30	—	—	—	—	—	47	—
$CoSO_4\cdot 7H_2O$	—	—	17.6	35	14	14	14		30
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	20	20	18.8①	20	20	20	20	10	20
柠檬酸钠	100	100	80	—	—	60	60	—	80
NH_4Cl	50	50	—	50	—	—	—	50	50
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	40	—	65	65	—	—	—
酒石酸钾钠	—	—	—	200	140	—	—	149	—
H_3BO_3	—	—	—	—	—	—	30	—	—
pH(NH_4OH 调)	8.5	8.5	8.0	8~10	9.0	9.0	7.0	7.9	9.3
温度/℃	90	90	75~95	80	90	90	90	85	89
镀速/$\mu m\cdot h^{-1}$	14	9	—	—	20	15	7	—	—
Co（质量分数）/%	23	37	—	40	40	40	65	32~70	—
P（质量分数）/%	6.9	5.5	1~2	4	2	4	8	2	6

① 指 H_3PO_2 含量。

1.2　Ni-Fe-P

用镍、铁的氯化物或硫酸盐在氨碱性介质中，酒石酸盐做络合剂、次磷酸钠做还原剂，可以得到磁性的 Ni-Fe-P 合金镀层。主要用在计算机系统的记忆元件上，基材有铝、铜合金、玻璃及聚乙烯对苯二甲酸酯（polyethylene terephthalate）等。有专利介绍其配方，表 8.9-2 所示是 Ni-Fe-P 化学镀工艺。配方中铁盐均以 Fe^{2+} 形式存在，很容易被空气氧化成 Fe^{3+}。为了防止 Fe^{2+} 氧化，可在镀液上部隔绝空气或用硅酮、二甲苯覆盖。

表 8.9-2　化学镀 Ni-Fe-P 合金配方　　$g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4	5
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	13.3	—	50	25~30Ni(Ac)$_2$	—
$NiSO_4\cdot 7H_2O$	—	35	—	—	14
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$	8	50	—	10~15 $FeSO_4\cdot 7H_2O$	14 $FeSO_4\cdot 7H_2O$
$FeCl_2\cdot 4H_2O$	—	—	27	—	—
酒石酸钾钠	30~100	75	75	30~50	—
柠檬酸钠	—	—	—	—	44~73
H_3BO_3	—	—	—		31
$NaH_2PO_2\cdot H_2O$	10	25	25	1~15	21
NH_4OH	125	58	58	调节 pH	调节 pH NaOH
添加剂	—	—	—	尿素 10~60 g	—



续表 8.9-2

工艺规范＼配方	1	2	3	4	5
pH	8.5～10.8	9.2	9.2～11	8～10	10
温度/℃	75	20～30	75	90	90
镀速/μm·h⁻¹	6	—	9	—	—
Fe（质量分数）/%	25	—	20	10～19	—
P（质量分数）/%	0.5～1	—	0.25～0.5	2	—

镀层中铁含量随镀液中 Fe^{2+}/Ni^{2+} 浓度比及络合剂含量而定。磷量通常在 0.5%～2%，还有极少量氧和碳。Ni-Fe-P 合金镀层矫顽力为 1～3 Oe，并各向异性，且与铁量及厚度有关。当铁量大于 30%，矫顽力小于 1 Oe。矫顽力随镀层厚度增加而急剧降低，到一定厚度以后保持稳定。

1.3 Ni-Cu-P

早期沉积 Ni-Cu-P 合金镀层是用乙二醇酸做络合剂，在化学镀镍溶液中加 4 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$，但发现镀层粗糙发暗。另外，镀层中铜量少，实用价值不大。近期，实验表明镀液中 Cu^{2+}/Ni^{2+} 比远小于镀层中 Cu/Ni 比，只要适当调节配方便可得到较高铜量的镀层。Ni-Cu-P 化学镀工艺见表 8.9-3。

用参考文献介绍的配方可得到高 Cu 含量的 NiCuP 镀层：$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 17 g/L、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 12.5～6.3 g/L、$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 32 g/L、柠檬酸钠 59 g/L、温度 (80±2)℃、pH = 9±0.2，沉积速度 5～8 μm/h。当 $[Ni^{2+}]/[Cu^{2+}]$ 摩尔比为 2.4 时，得到 Ni40-Cu55-P5（%，质量）的略带茶色镀层。NiCuP 镀层在 400℃处理 1 h 以后，当 Ni＜60%时的剩余磁感应强度 B_r 只有 (0.4～0.7) $\times 10^{-4}$ T，如 Ni 量急剧增加到 70%，B_r 增加到 9×10^{-4} T。

表 8.9-3 化学镀 Ni-Cu-P 合金配方 g·L⁻¹

工艺规范＼配方	1	2	3	4	5	6
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	20	—	—	—	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	30	—	43	35	25	25
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	—	1	—	—	—	—
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0.6～1.5	—	1	9	适当	0～1.5
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	15	20	25	20	30	30
柠檬酸钠	50	50	40	60	35	35
混合络合剂	—	—	—	—	—	10
NH_4Cl	40	40	—	—	—	—
NaAc	—	—	NH_4Ac35	—	5	—
缓冲剂	—	—	—	40	—	—
pH	9±0.1	8.9～9.1 NH_4OH 调节	6.5～8.5 NH_4OH 调节	8～11 NH_4OH 调节	5～5.3	6.5
温度/℃	90	90	70～90	75～89	87	88±2
镀速/μm·h⁻¹	—	12		—	10	—
Cu（质量分数）/%	6.2～14.3	22	6～8	8.5～38	26（%，原子）	—
P（质量分数）/%	—	5～7	8～12	—	—	—
稳定剂	—	—	—	3×10^{-6} Na_2MoO_4	5×10^{-4}	5×10^{-4}

Ni-Cu-P 镀层平整光亮、非磁性，韧性及导电性比 Ni-P 层有所提高。镀层硬度 660HV（6%Cu）和 620 kg/mm²（14%Cu），可用于计算机铝基磁盘的底层。研究表明 Ni-P 镀层中引入铜后热稳定性有改善，镀层晶化温度增加。热处理过程中的晶化产物除 Ni_3P、Ni_5P_2 外，还有 Cu_3P。

众所周知，不锈钢中加少量铜能明显改善其耐酸腐蚀能力，Ni-P 镀层中加入铜也有同样的效果。实验表明 Ni-Cu-P 镀层在 5%NaCl、10%H_2SO_4 和 50%NaOH 介质中，耐蚀性比 Ni-P 镀层强。E.Yang 在 Al-Mg 合金上镀 15 μm 厚 Ni-0.7Cu-11.3P 镀层，在湿度 70%、流速 0.5 m/s、含 500×10^{-9} NO_2、300×10^{-9} SO_2、40×10^{-9} H_2S 及 3×10^{-9} HCl 气氛中腐蚀速率（增重）0.26 μg/(cm²·h)，比强磁铁性的镍坡其合金低，后者为 0.33 μg/(cm²·h)。实验还表明 Ni-Cu-P 的腐蚀速率与其表面粗糙度有关。

1.4 Ni-W-P

早在 20 世纪 60 年代就开始研究 Ni-W-P 合金镀层，将钨酸钠加入到用柠檬酸做络合剂的化学镀镍浴中，可得到钨量变化较宽的 Ni-W-P 镀层。表 8.9-4 所示是 Ni-W-P 化学镀工艺，均用柠檬酸盐做络合剂，铵盐做缓冲剂，在氨碱溶液中完成施镀操作。



表 8.9-4　Ni-W-P 合金化学镀配方　$g \cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4	5
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	7	35	7.5	20	26
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	35	26	7	0～40	60
柠檬酸钠	20～40	85	20	35	100
$(NH_4)_2SO_4$	—	—	24	30	缓冲剂 30
NH_4Cl	—	50	—	—	—
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10	10	7	20	20
pH 值	8.2	8.8～9.2 NH_4OH 调节	9.0	7	9
温度/℃	98	98	90	90	0
镀速/$\mu m \cdot h^{-1}$	—	—	4～5	>10	11
				硫脲 2×10^{-6}	稳定剂 (1～2) $\times 10^{-6}$

1.5　Ni-Mo-P

MoO_4^{2-} 在微量时一般均用作酸性化学镀镍溶液中的稳定剂，但人们在氨碱或碱性浴中，低温就可沉积出 Ni-Mo-P 合金镀层。如加 0.005 mol/L 钼酸盐络合物，在化学镀镍浴中，含 0.28 mol/L NaH_2PO_2，pH = 5，不发生沉积反应，若提高 pH = 7，可得到含痕量 Mo 的 Ni-6.9%P 镀层；只有在 pH = 9 的条件下才能正常沉积出 Ni-7Mo-1.8P 的合金层，镀速为 6 μm/h。

但参考文献介绍的配方是酸性溶液（见 8.9-5）。

镀层中含 1%～2%（原子）Mo。表 8.9-6 是氨碱浴、甚至酸浴镀 Ni-Mo-P 的配方。

表 8.9-5　化学镀 Ni-Mo-P 酸性溶液配方

工艺规范	参　数
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1 mol/L
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.2 mol/L
酒石酸/醋酸铵/丁二酸/柠檬酸	0.05～0.40 mol/L
钼酸钠	0.1 mol/L
pH 值	3～9.5（最佳 4.5）
温度/℃	75

表 8.9-6　化学镀 Ni-Mo-P 合金配方　$g \cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2①	3	4
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	35	—	25～30	20～30
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	5～15	—	—
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10	20	15～35	18～30
柠檬酸钠	85	45	5～50	5～60
NH_4Cl	50	30	—	—
NH_4OH 25%	60 mL	调 pH 值	—	—
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0.06	—	0.22～0.90	0.22～0.90
$(NH_4)_2MoO_4$	—	0.1～0.2	—	—
添加剂	—	—	5～20	10～25
pH 值	8.5～9.5	8.2	4～6.5	7～10
温度/℃	98	85～95	85～95	80～90
Mo（质量分数）/%	6	3～10	—	—

① 配方 2 的镀速 3～9 μm/h。

与 Ni-W-P 镀层一样，Ni-Mo-P 镀层也存在张应力。实验发现 Ni-4.5P 镀层为 44 N/mm^2（-6 350 psi）压应力，加 Mo 后变成张应力，且随 Mo 量的增加而上升，Ni25Mo5P 合金镀层的张应力达 167 N/mm^2（+23900 psi）。X 射线检验证明该 Ni-Mo-P 镀层晶粒比 Ni-P 镀层大，未形成非晶结构。

Ni-P 层中加入高熔点元素 Mo 以后，镀层的热稳定性有改善。但对镀层无论在镀态或热处理条件下的硬度及耐磨性的改善都不很明显。至于镀层耐蚀性，在 HNO_3、NaCl 等介质中 Ni-7～12Mo-0.2～3.3P 镀层与 Ni-9～11P 镀层对比，前者并不比后者优越。但在 7.5 μm Ni-P 镀层基础上再镀 2.5 μm，Ni-Mo-P 层的双层镀层耐蚀性却有明显的提高，尤其是在热处理条件下。在 400℃ 以上热处理后 Ni-Mo-P 表面形成一层致密、附着力强的氧化膜，可以使镀层和基材均得以保护。

Ni-Mo-P 层电阻系数小，可用于生产薄膜电阻，做高密磁记录盘的基底镀层。

1.6 Ni-Sn-P

Ni-Sn-P 合金镀层的特点是：由于引入 Sn 而大幅度提高了原 Ni-P 镀层的焊接性能。当 Sn < 3%时，随 Sn 量增加扩散率变大、润湿性变好。实验表明镀层中磷量即镀层结晶状态对焊接性能影响不大。Ni-Sn-P 化学镀配方见表 8.9-7。

表 8.9-7　Ni-Sn-P 合金化学镀配方　　$g \cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	45	—	45	—
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	35	—	20~30
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	60	10	60	25~40
乳酸	90	—	—	25~40
酒石酸钾钠	—	—	—	5~10
柠檬酸钠	—	85	柠檬酸 90	15~20
NH_4Cl	—	50	—	—
NH_4OH	—	60	—	—
$SnCl_4$	26	—	26	15~25
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	—	3.5	—	—
pH	4.5	8.9~9.2	4.5	4.5~5.5
温度/℃	90	98	90	85~92
镀速/$\mu m \cdot h^{-1}$	6	—	—	15
Sn（质量分数）/%	3	2	17	2.3
P（质量分数）/%	11	—	10	11.9

用葡萄糖酸做络合剂与锡酸盐组成的镀浴中，温度及 pH 值对 Ni-Sn-P 镀层成分影响见表 8.9-8。由表可见温度增加，Sn 含量降低、pH 影响相同，镀速 7~9 μm/h，且 pH = 7 时最大。

表 8.9-8　温度、pH 值对 Ni-Sn-P 镀层成分的影响（质量分数）　　%

温度/℃ \ pH值	5		7		9	
	Sn	P	Sn	P	Sn	P
87	2.5	9.1	2.7	10.3	1.7	8.4
70	8.9	3.2	6.2	2.3	3.5	1.3

Ni-Sn-P 镀层在酸、碱、盐多种介质中耐蚀性均优于 Ni-P 镀层（二者磷量均为 11.9%），在浓硝酸中浸泡耐变色的时间大于 30 min，除了前者孔隙率小以外，还与 Sn、P 共同形成致密的钝化膜有关。

1.7 Ni-Re-P

铼很容易与镍在一般化学镀镍浴中共沉积，只加入少量的高铼酸钾，如 1.5 g/L $KReO_4$ 便能得到含 Re 高达 46%（质量分数）的 Ni-Re-P 镀层。铼本身并无催化活性，但不是催化毒性物质，沉积按电化学机制进行。浴中次亚磷酸盐利用率很高，几乎达 95%。Ni-45Re-P 合金镀层熔点高达 1 700℃，而一般 Ni-P 层只有 885℃。表 8.9-9 是化学镀 Ni-Re-P 合金的配方。

表 8.9-9　化学镀 Ni-Re-P 合金配方　　$g \cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	7	30~35	
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	30
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10	10	10~35
柠檬酸钠	20	85	
NaAc	—	—	10~15
NH_4Cl	—	50	—
NH_4OH	—	60 mL	—
$KReO_4$	1.5	1.5	5~10
pH	8.2	8.8~9.2	5
温度/℃	98	98	90
镀速/$\mu m \cdot h^{-1}$	—	—	3~13

参考文献有 NiReSnP、NiReZnP 四元系合金镀层的介绍。

1.8 Ni-Cr-P

含 Cr 的 Ni-P 三元镀层报导不多，原因是次磷酸盐或其他还原剂都不能在水溶液中将铬离子（Ⅲ）还原成金属，所以沉积过程只是离子交换。

将 $CrCl_3$ 加入含次磷酸盐的化学镀镍浴中，可得到含 4%Cr 的镀层。试验表明 Ni-Cr-P 镀层导电率低。

1.9 Ni-Zn-P

用 $ZnSO_4$ 代替 $KReO_4$ 加入化学镀镍浴中可得到含 Zn15%（质量分数）的 Ni-Zn-P 镀层，它可以代替 Cd 做牺牲阳极，用在形状复杂或有细螺纹的工件上。Ni-Zn-P 镀层通常都在氨碱浴中获得，如同时加入 $KReO_4$ 就得到 Ni-Re-Zn-P 四元合金镀层。其配方见表 8.9-10。

表 8.9-10　Ni-Zn(Re)-P 化学镀配方　　$g \cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	35	27	—	30
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	7	—
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	10	10	10	10
柠檬酸钠	85	85	20	90
NH_4Cl	50	50	—	50
NH_4OH（25%）	60 mL	—	—	60 mL
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	15	7.5	1.5	1.5
$KReO_4$	—	—	—	1.5
pH	8.8~9.2	9	8.2	8.2~9.0
温度/℃	98	98	98	98
w_{Zn}/%	15	12	7	7 Re33% P5%

2 Ni-Me-B 系三元合金

用硼氢化物或其衍生物做还原剂，在化学镀镍的同时加

入其他金属盐，即可得到Ni-B系的三元合金。

2.1 Ni-Co-B

该镀层具有较好的磁性能，如较高的保磁力和角形比。

用胺硼烷或硼氢化物做还原剂得到的Ni-Co-B镀层的配方见表8.9-11。镀层中含Co量可达65%~75%（质量分数）（配方3），可以用含硫化合物做稳定剂，不过它会改变镀层中Ni、Co的含量比。

表8.9-11 化学镀Ni-Co-B合金配方 $g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3	4
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	10	20	15	45
$CoCl_2\cdot 6H_2O$	45	20	15	5
NH_4Cl	12	5	5	—
NaAc	—	—	20	—
$Na_4B_4O_7$	—	2.5	—	—
NH_4OH (mL)	160	160	—	160
溴代四乙胺	45	—	—	—
DMAB①	—	—	—	1
DEAB②	—	—	3.5	—
$NaBH_4$	1	0.5	—	—
pH值	—	—	5	—
温度/℃	40~45	30~35	70	25~35

① DMAB—Dimethyl amino borane，二甲基胺硼烷 $(CH_3)_2NHBH_3$。

② DEAB—Diethyl amino borane，二乙基胺硼烷 $(C_2H_5)_2NHBH_3$ 不溶于水，先用50 mL甲醇溶解后再加入镀液。

2.2 Ni-Fe-B

化学镀Ni-Fe-B配方见表8.9-12。配方1用硼氢化钠做还原剂时，温度低沉积速度小，但镀层中铁量较高。如在60℃施镀沉速为3 μm/h，铁量为30%、硼量为3%。在用二甲基胺硼烷做还原剂的配方中沉速随镀液中 Fe^{2+} 浓度增加而降低，并与铁的低催化活性有关。当镀浴pH=8时沉积速度最大 [5.9 mg/(cm²·h)]。从pH=7.5的镀浴得到的镀层含Fe 19%（摩尔分数）、Ni 74%（摩尔分数）。

表8.9-12 化学镀Ni-Fe-B合金配方 $g\cdot L^{-1}$

工艺规范 \ 配方	1	2	3
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	30	30	10
$NaBH_4$	1	—	—
DMAB	—	3	2
酒石酸钾钠	40	60	21 酒石酸钠
柠檬酸钠	—	100	—
乙二胺	15	—	—
NaOH	40	—	—
氨基乙酸	—	—	4
$FeSO_4\cdot 7H_2O$	10	30	3
pH值	—	8~9	8
温度/℃	—	60	70

参考文献中详细讨论了镀液组成、pH值及温度等参数对镀层Ni-Fe-B成分及镀速的影响。超过1 μm厚的沉积层是带有褐色到青绿色的银色金属，张应力约315 N/mm²（45 000 psi）。该镀层能在用非活性树脂焊剂时完全被锡包裹，许多焊剂如90%Sn、10%Pb，Ag-Cu合金、黄铜等都能润湿。该镀层的磁性能优良，有非磁致伸缩性，能做磁记录元件及复杂电子器件上做扩散和腐蚀阻挡层。1 μm厚的镀层矫顽力为14 Oe，镀液中 Fe^{2+}/Ni^{2+} 比增加、pH值降低，矫顽力降到3~4 Oe。镀层矫顽力与其厚度成反比。Ni-Fe-B镀层的电阻率为60~250 μΩ·cm，400℃处理1 h降为30~100 μΩ·cm。硬度在440~770HV范围，与镀层成分有关，400℃处理后增至HV1050~1100。

2.3 Ni-Sn-B

在化学镀Ni-B溶液中加入锡酸盐不仅可以获得含5%~15%Sn的Ni-Sn-B合金镀层，而且镀液稳定性增加，沉积速度加快，与Ni-Sn-P比尤其明显。Ni-Sn-B化学镀工艺见表8.9-13。

表8.9-13 Ni-Sn-B化学镀配方 g·L

工艺规范 \ 配方	1	2
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	10~30	50~60
乙二胺 $(NH_2CH_2CH_2NH_2)$	80~170	70~80
NaOH	30~45	15~30
$NaBH_4$	0.6~1.6	1.6~2.0
$SnCl_2\cdot 2H_2O$	5~12	—
Na_2SnO_3	—	20~30
pH值	—	14
温度/℃	90~95	95
镀速/μm·h⁻¹	12~14	20~36
Sn（质量分数）/%	5~10	15

2.4 Ni-Me（Mo、W、Zn、Re）-B

还有一些资料介绍其他Ni-B系的三元合金配方，由于它们大多处于实验室的研究阶段，尚不成熟，应用报道不多，汇集于表8.9-14仅供参考。

表8.9-14 化学镀Ni-Me-B-合金配方 $g\cdot L^{-1}$

工艺规范	Ni-Mo-B	Ni-W-B		Ni-Zn-B	Ni-Re-B
$NiCl_2\cdot 6H_2O$	30	30	30	5	30
酒石酸钾钠	—	40	40	—	
乙二胺	60	15	30	—	60
NaOH	40	40	40	—	40
NH_4Cl	—	—		5	
NH_4OH (25%)	—	—		160 mL	
$NaBH_4$	1	1	1	—	0.6
DMAB	—	—		1~2	—
$Na_2MoO_4\cdot 2H_2O$	62	—		—	—
K_2WO_4	—	40	5~30	—	—
$ZnCl_2$	—	—		5	—
$KReO_4$	—	—	$K_2S_2O_5$	—	2.7



续表 8.9-14

工艺规范	Ni-Mo-B	Ni-W-B		Ni-Zn-B	Ni-Re-B
pH	—	—	2~4 13~14	—	—
温度/℃	90	90	90~95	40~60	90
沉速/$\mu m \cdot h^{-1}$	—	6	—		4
Me（质量分数）/%	Mo7.6 B6~7	W7 B3	—	Zn20	Re20 B6

2.5 Ni-P-B

只需在化学镀镍浴中同时加还原剂 NaH_2PO_2 和 DMAB，就可以得到 Ni-P-B 合金镀层。试验用镀液配方为：0.10 mol/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$、0.25 mol/L $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$、0.01 ~ 0.05 mol/L 二甲基胺硼烷，络合剂是 0.4 mol/L 乙醇酸 $CH_2 \cdot OH \cdot COOH$。在 pH = 5.5 ± 0.2，(70 ± 1)℃工艺条件下沉积出含 0.28% ~ 0.70%（质量分数）B、12% ~ 8%（质量分数）P 的 Ni-P-B 镀层。它的硬度及耐磨性与 Ni-B 层类似，比 Ni-P 层提高，如上述成分 Ni-P-B 镀层硬度镀态为 HV575 ~ 600，但 Ni-11%P 层只有 HV480，TWI 值也相应降低。另外，镀 Ni-P-B 比镀 Ni-B 层的成本下降，施镀工艺也较宽松，pH 值高达 7.5 镀液仍然稳定。

如在化学镀 Ni-B 浴中加 NaH_2PO_2，能在碱性浴中沉积出 Ni-B-P 层，其特点是 P 的加入使镀层耐酸腐蚀性比单独的 Ni-B 层有所提高。

化学镀多元合金参考文献及专利近年发表较多，但都在探索，读者应用时必须自己进行实验，方能真正在工业上实施。

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）

第 10 章　化学复合镀

1　耐磨镀层

在化学镀溶液中加入硬粒子后复合镀层的硬度有所增加，更主要的是这些硬粒子承受载荷并对犁削起阻挡作用从而改善了工件耐磨性，最常见的体系是 Ni-P/SiC 和 Ni-P/金刚石。

表 8.10-1 所示是几种硬粒子复合进入化学镀 Ni-P 层中后的耐磨性（用 TWI 表示），并与硬铬等对比。显然，比单独的化学镀镍层耐磨性均有不同程度的提高，热处理后效果尤其明显。

表 8.10-1　各种 Ni-P 基复合镀层的 TWI 值①

镀层种类	热处理	硬度 HV	TWI②
Ni-P	—	500	12～13
Ni-P	190℃　3 h	580	8.6
Ni-P	370℃　1 h	1 100	7.5
Ni-P/SiC	—	570	2.6～3.9
Ni-P/SiC	190℃　3 h	—	1.3
Ni-P/SiC	370℃　1 h	1 400	0.3
Ni-P/B_4C	—	890	2.1～2.3
Ni-P/B_4C	190℃　3 h	—	1.7
Ni-P/B_4C	370℃　1 h	970	0.1
Ni-P/TiC	—		2.5
Ni-P/WC	—		3.4～5.3
Ni-P/Cr_3C_2	—		7.8
Ni-P/金刚石	—		2.0
硬铬	—		3.3
铝阳极氧化硬膜	—		2.0

① 用 CS—10 橡胶辊对磨，负载 1 kg。
② TWI—Taber 指数，1 000 r 下磨损的 mg 粒。

1.1　Ni-P/SiC

任何类型的化学镀溶液均可施镀，但要选择适当的 SiC 粒子尺寸和浓度。一般 1～10 μm 大小的粒子容易嵌合。化学镀只需要很低的粒子浓度便可得到满意的镀层粒子含量，且粒子浓度小有利于镀液的稳定。表 8.10-2 所示是电镀与化学镀工艺对 SiC 粒子嵌合能力的对比。

表 8.10-2　电镀与化学镀镍对 SiC 粒子的嵌合能力①

镀浴中粒子浓度/$g \cdot L^{-1}$		镀层中粒子含量（质量分数）/%	
化 学 镀	电　镀	化 学 镀	电　镀
0.5	2	5～7	6.0
1.0	5	6～8	7.2
1.5	20	8～9	9.3
2.0	60	12～13	12.1

① 镀层 5～7 μm。

为避免施镀过程中镀液分解，实验时严格采取上述过滤、清洗、更换容器等措施。图 8.10-1 所示是在适当搅拌条件下 Ni-P/SiC 复合层的剖面金相照片，SiC 粒子在 50 μm 厚镀层内分布均匀。

镀层中复合进 SiC 后硬度明显增加，且随粒子含量增多而上升（见图 8.10-2）。化学镀 Ni-P 层硬度为 500HV，Ni-P/SiC 为 700HV，热处理后 Ni-P 层增加到 870HV，而 Ni-P/SiC 为 1300HV。磨损试验在 MHK-500 型环块试验机上进行，对磨环是调质处理的 G20CrNi2MoA 低合金钢，表面渗碳处理过，硬度为 58～62HRC、粗糙度 R_a0.5 μm，块样是 60 μm 以上磨平后的 Ni-P/SiC 镀层，用全损耗系统用油 L－AN32（20# 机油）润滑，在 19.6 N 载荷、800 r/min 转速下磨损2 h、取磨损体积的倒数作耐磨性，结果如图 8.10-3、图 8.10-4 所示。图 8.10-3 中同时画出 Ni-/SiC 电镀层的试验结果，两者规律完全相同。如所预料的一样硬粒子加入后镀层耐磨性提高，Ni-P/SiC 的耐磨性比 Ni-P 提高了几乎 10 倍（见图 8.10-4)。SiC 含量低时耐磨性随粒子含量增加而上升，但到一定含量以后（Ni-P/SiC 层约含 8%）随粒子量增加耐磨性反而下降，Ni/SiC 电镀层也是如此。这说明金属基材嵌合粒子能力是有一定限度的，绝不是粒子愈多越好，如果超过基材对粒子的嵌合能力在磨损过程中将造成粒子大量脱落后反而使耐磨性降低。图 8.10-4 中几种表面处理的工艺对比说明，在适量粒子含量范围内，热处理后 Ni-P/SiC 镀层的耐磨性完全可以与镀硬铬相比，即代替了硬铬的使用。

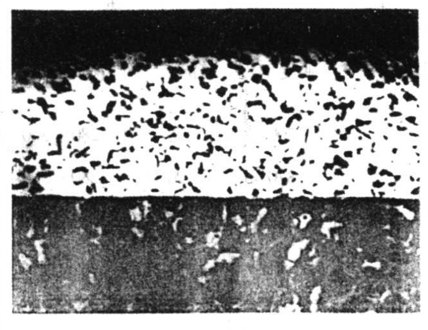


图 8.10-1　Ni-P/SiC 剖面金相（300×）

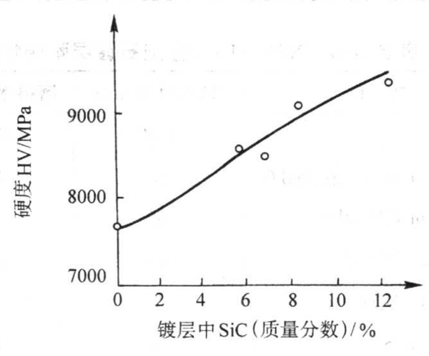


图 8.10-2　SiC 粒子含量与镀层硬度关系

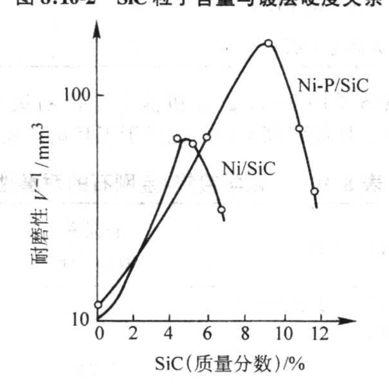


图 8.10-3　SiC 粒子含量与镀层耐磨性关系

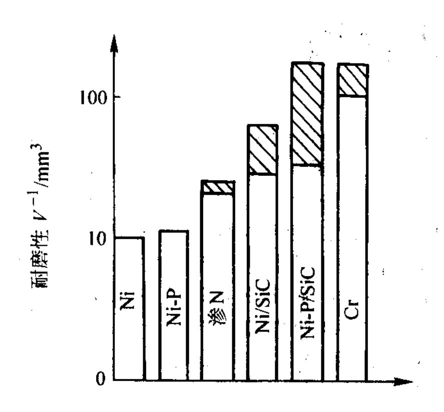


图 8.10-4 几种表面处理工艺的耐磨性

表 8.10-3 是不同配副材料与 Ni-P/SiC 对磨的试验结果。在油润滑条件下与硬面涂层对磨（硬铬、Ni-P/SiC）的摩擦因数和磨损试验结果。块样材质为 SAE 01 钢，镀层厚 25 μm，载荷 68 kg，转速 72 r/min，磨 5 000 周。

1.2 Ni-P（B）/金刚石

金刚石硬度极高，在考虑用硬粒子做复合镀层时自然就会选用它。实验表明天然金刚石施镀效果远不如人造的多晶金刚石。合成金刚石化学镀层取得的成功原因在于它表面的非催化活性、表面粗糙，有较多边缘及棱角易于在镀层生长过程中被包裹住，而光滑的天然金刚石就没有这个优点。但更主要的是人造金刚石价格便宜，还容易控制尺寸以满足复合镀需要。施镀前金刚石的前处理很重要，尤其合成产品，必须依次用热浓 HNO_3、HCl 及 H_2SO_4 处理，溶去生产过程中可能混入的杂质，特别是具有活性的金属 Ni、Co、Cu、Fe 等，然后漂洗，干燥备用。金刚石的粒度以 1 ~ 6 μm 为宜。表 8.10-4 所示是 Ni-P、Ni-B 基材复合金刚石等粒子的磨损试验结果。金刚石镀层耐磨性比不加粒子的镀层或加 Al_2O_3、SiC 的镀层优越得多，但天然金刚石复合层耐磨性远不如人造金刚石镀层。

表 8.10-3 Ni-P/SiC 的摩擦磨损试验

环		块		摩擦因数				磨损失重/mg	
涂层	硬度 HV	涂层	硬度 HV	静		动		环	块
				始	末	始	末		
Ni-P	500	无	280 ~ 300	—	—	0.11	0.09	—	0.2
Ni-P	870	无	280 ~ 300	—	—	0.11	0.11	1.0	0
Ni-P/SiC	1 300	无	280 ~ 300	—	—	0.13	0.13	0.1	5.1
Ni-P/SiC	1 300	Ni-P	870	0.16	0.13	0.10	0.10	0.0	6.4
Ni-P/SiC	1 300	硬铬	1 000	0.15	0.10	0.07	0.07	0.5	1.1
Ni-P/SiC	1 300	Ni-P/SiC	1 300	0.10	0.07	0.09	0.06	0.2	0.2

表 8.10-4 Ni-B（P）/金刚石镀层耐磨性

材　料	试验时间/min	磨损率/μm·h^{-1}
Ni-B	1/30	23 000
Ni-B/9 μm 多晶人造金刚石	85	5.1
Ni-B/9 μm 天然金刚石	85	10.2
Ni-B/9 μm 金刚石	85	13.1
Ni-B/8 μm Al_2O_3	9	109
Ni-B/10 μm SiC	5	278
Ni-P/1 μm 多晶人造金刚石	2	378
Ni-P/1 μm 天然金刚石	2	732

表 8.10-5 是用 Taber 试验机测定金刚石镀层耐磨性结果，较对比试样硬铬高 4 倍，也优于工具钢及硬质合金。

表 8.10-5 化学镀镍/金刚石的耐磨性

材　料	磨损率 /10^5 μm^3·r^{-1}	相对于金刚石
化学镀镍/3 μm 多晶金刚石（20% ~ 30%）	1.901	1.00
电镀硬铬	7.706	4.05
工具钢（RC60）	21.02	13.25
硬质合金（88WC，12Co）	4.503	2.37

复合镀层耐磨性与其粒子尺寸有关，金刚石复合层耐磨性随粒子尺寸增大而上升，但到 10 μm 以后变化不大，在一定含量范围内粒子含量多的耐磨性较好。

1.3 其他化学复合镀耐磨镀层

Ni-P/Cr_3C_2 耐磨层（含 P8% ~ 12%），2 ~ 3 μm Cr_3C_2 粒子的实验结果也表明化学镀浴中不需要过高的粒子浓度，只有 10 g/L Cr_3C_2 即可得到含 27%（体积分数）粒子的复合镀层。只要施镀工艺及搅拌得当即可得到粒子分布均匀的镀层，沉速为 18 μm/h，镀层厚度 30 μm。虽然 Cr_3C_2 粒子的加入并未大幅度提高镀层硬度，但耐磨性的改善却明显。实验是在针盘磨损试验机上进行，在 H13 工具钢盘上施镀 Ni-P/Cr_3C_2，配副材料是 EN31 钢，热处理后，硬度为 761 ~ 760HV，载荷 10 kg，转速 100 cm/s。试验结果见表 8.10-6。

表 8.10-6 Ni-P/Cr_3C_2 的磨损率与摩擦因数

样　品	磨损率 /nm·cm^{-1}	摩擦因数	
		始	末
Ni-P（镀态）	0.237	0.30	0.21
Ni-P（HV1000）	0.196	0.28	0.18
Ni-P/Cr_3C_2（镀态）	0.210	0.31	0.17
Ni-P/Cr_3C_2（HV1065）	0.169	0.29	0.15
基材（H13 工具钢）	0.910	—	—



由于提高了硬度使耐磨性有所改善，$Ni-P/Cr_2O_3$ 及 $Ni-P/Ni-P-Cr_2O_3$ 双层化学复合镀层效果尤其明显。浴中 Cr_2O_3 粒子浓度 10 g/L 即可得到 30%（体积）粒子含量的镀层。粒度约 2 μm，施镀过程中镀液 pH 值对粒子含量影响较大，表面活性剂对 Cr_2O_3 沉积有促进作用。

试镀 Ni-P/TiN 复合层指出，浴中 TiN 浓度在 10 g/L 左右即得到含 20%（体积）粒子的镀层，且浴中虽粒子浓度增加镀层中粒子的含量也不再上升。加入 TiN 粒子后 Ni-P 层的硬度和耐磨性均有改善。

把 $Ni-P/Si_3N_4$ 复合层与硬铬、离子氮化层的耐磨性加以对比，表明该复合镀工艺是一种很有前途的表面强化手段。

表 8.10-7 是模拟汽缸套、活塞环实际工作情况的实验结果。缸套是挤渗的 SiC，用划痕长度计线性磨损量，环则用各种强化手段，磨损量用称重法获得，载荷 36 kg，转速 1 100 r/min，油润滑，试验周期 6 h，取 4 次平均值，复合镀强化效果显然最好。

表 8.10-7　不同强化处理环与挤渗 SiC 缸套磨损结果

环种类	缸套磨损/μm		环磨损/mg
	A 痕	B 痕	
硬铬	2.54	1.61	2.7
离子氮化	0.86	0.34	3.4
$Ni-P/Si_3N_4$	0.56	0.83	0.85

用普通化学镀液制备了 $Ni-P/Al_2O_3$ 样品，Al_2O_3 尺寸为 1～1.6 μm。

$Ni-P/Al_2O_3$ 镀层硬度与热处理关系见表 8.10-8。400℃处理，因析出 Ni_3P 后硬度上升，但高温处理后硬度反而下降，所以这类镀层不宜在高于 600℃温度下使用。

表 8.10-8　$Ni-P/Al_2O_3$ 硬度与热处理

样品 \ 硬度 HV \ 温度/℃	镀态	200	400	600	800
Ni-P/熔融 Al_2O_3	650	750	980	625	415
$Ni-P/\gamma-Al_2O_3$	600	700	900	630	350

2　自润滑镀层

在镀液中加入剪切强度及硬度较低、且具有层状结构的微粒，如石墨、$(CF)_n$、MoS_2、WS_2、$CaF_2 \cdot BaF_2$ 及 PTFE 等制备的复合镀层，具有自润滑性能，摩擦过程中在对磨副之间涂抹上一层减摩膜，从而降低摩擦因数并达到减小磨损失重目的。几种常见的固体润滑剂的摩擦因数和最高使用温度如下：

润滑剂	摩擦因数	温度/℃
PTFE	0.05	320
石墨	0.07～0.13	600
MoS_2	0.07～0.10	400

耐磨性很好的硬铬镀层在干摩擦条件下使用必须外加润滑油，否则会发生卡死或冷焊，Ni-P 在热处理后也这样。但加上述粒子形成的自润滑复合镀层则不必加润滑油使用。自润滑化学复合镀层研究报导最多的是 Ni-P/PTFE 系。

PTFE 微粒细小，一般为 0.5～1 μm，故镀层表面粗糙度小、工件表面厚度均匀而且光洁平整。其表面能特别小，只有 18.6 mN/m，弹性模量比金属小两个量级，故加载下发生正常的弹性变形。

Ni-P/PTFE 镀层应用在：

1）干摩擦、需要减摩的环境，在摩擦过程中不断有新鲜表面出现；

2）改善耐磨性；

3）改善塑料、橡胶制品等脱模性能（脱模剂）；

4）可防水、油、垢及其他脏物。

Ni-P/PTFE 镀层应用条件是在不直接承受载荷情况，如高速/低载、低速/适当载荷，以达到自润滑目的。如塑料、橡胶模具、泵、球（蝶）阀、精密器件、铝制汽缸、活塞环、轴、链、锁、钢球、螺栓及厨房用具等，在药品、食品、电子、造纸、石油化工及航空工业中已广泛应用。

PTFE 的摩擦因数很低，但耐磨性极差，故选 Ni-P 做基材支撑包裹粒子，增加镀层强度还兼得耐蚀性能，从而使镀层在一定的耐蚀性能基础上兼备减摩和耐磨性。如铝汽缸内壁用 PTFE 或硬阳极涂层的寿命为 10～30 000 r，改用 Ni-P/PTFE 复合镀层可提高到 3 000 000 r。表 8.10-9 是 Ni-P/PTFE 复合层与铬钢及自身配副条件下的摩擦因数和磨损率。适当配副不仅摩擦因数低而且磨损量也不大。

表 8.10-9　Ni-P/PTFE 的摩擦因数和磨损率①

针样	环样	摩擦因数	环磨损率 /$10^{-6}m^3 \cdot (N \cdot m)^{-1}$
Ni-P（HV600）	铬钢	0.6～0.7	35
Ni-P/PTFE（25%～30%）（HV250）	铬钢	0.2～0.3	40
同上	Ni-P/PTFE	0.1～0.2	1
Ni-P/PTFE（HV400）400℃，1 h	铬钢	0.2～0.5	20
同上	Ni-P/PTFE	0.1～0.7	2

① 镀层厚 60 μm，载荷 3 N/mm^2、转速 25 r/min。

Ni-P/PTFE 层施镀工艺中困难的问题是粒子的前处理和分散。因 PTFE 有自身聚团行为，要求在制粉时即分散开，否则就很难再分散了。由于它粒度小、密度小，均匀分散在镀液中是很困难的，必须用阳离子型和非离子型（氟碳化合物）表面活性剂事先把已清洗干净除去杂质的 PTFE 粉末分散开，加入表面活性剂后先搅拌分散，按比例倒入镀液中再行搅拌 1～2 h 才启用。PTFE 表面强烈吸附阳离子表面活性剂，使之稳定地分散在高浓度盐溶液中。阳离子型与非离子型活性剂的比例应控制恰当。因用的表面活性剂发泡较多，施镀过程中析 H_2 气泡已足够其搅拌了，若泡沫过多影响施镀时可考虑加消泡剂。目前是把 PTFE 分散配制成含 60%固体的悬浮液出售。施镀过程中与化学镀一样也需要经常过滤、除去聚集的 PTFE 和其他脏物。含粒子 25%～30%（体积分数）（25%体积分数相当于 8.4%质量分数）的镀层减摩效果最好，这时镀层密度 6.5 g/cm^2（中磷），镀态硬度 300HV，镀层为灰色，表面平整。

表 8.10-10 是 Ni-P/PTFE 镀层的硬度及耐磨性，无论热处理与否镀层硬度均与 PTFE 含量成反比，且粒子多，除了硬度下降外还因硬基材支撑面积相对减少，使材料流失量相应增大。至于摩擦因数必须是镀层中含 PTFE 的量到 24%（体积分数）以上才降低到稳定值，从图 8.10-5 中不同配副材料的磨损量和摩擦因数可得到证实。还有加石墨、氟化石墨、六方氮化硼及硫化钼等自润滑涂层的报道。



表 8.10-10 PTFE 在镀层中含量与硬度和磨损量

PTFE（体积分数）/%	硬度 HV（镀态）	硬度 HV（400℃/h）	Taber 指数① （400℃/h）
0	500	980	12.0
10	400	760	12.5
15	350	620	13.5
20	300	550	—
25	260	460	16.0

① 1 000 r 下磨损的 mg 数。

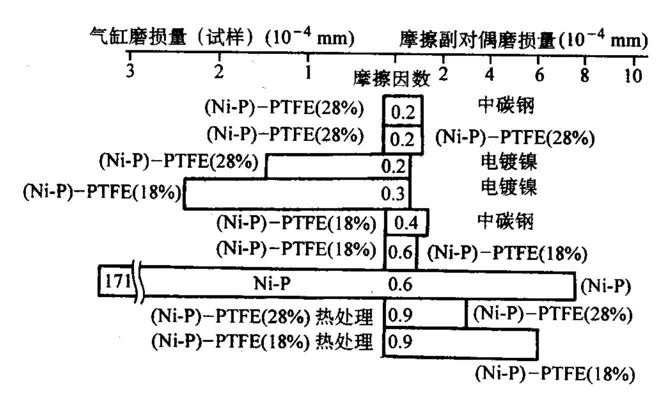


图 8.10-5 各类镀层做气缸磨损试验的磨损量及摩擦副对偶的磨损量、摩擦因数

摩擦时负荷：1.23 N 在磨损试验 1 h 后测定磨损量

编写：姜晓霞（中国科学院金属所）



第 11 章　电化学转化膜

1　铝和铝合金的阳极氧化

1.1　阳极氧化膜的生成机理及其性质

(1) 铝阳极氧化膜生成的基本原理

铝的阳极氧化实质上就是水的电解。

电解液通电后在电流的作用下发生水解，在阴极上放出氢，即

$$H^+ + e \longrightarrow 1/2H_2\uparrow$$

在阳极上释放电子，即 $4OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O + 2O\uparrow$。其中一部分新生（原子）氧与阳极铝反应，生成无水氧化铝膜。

这个过程与电解液的性质、反应生成物、电流、电压、温度以及处理时间等因素有关。

(2) 铝阳极氧化过程的特征及其性质

铝阳极氧化膜的生成过程也就是电解，在电解液中，铝为阳极，通电后在铝表面上生成氧化膜（Al_2O_3）层，这个过程称为阳极氧化。铝上氧化膜的形成条件与电位有关，也同溶液的 pH 值有关。

1) 铝阳极化膜的耐蚀性　表 8.11-1 列出了在一些铝和铝合金上，用普通硫酸阳极化方法得到的膜层在大气和人工介质中的腐蚀试验结果。膜层在各类地区的大气中都具有较高的抗腐蚀能力。用人工介质的加速腐蚀试验也相应地表现出阳极化膜对铝材的良好防护效果。

表 8.11-1　铝和铝合金阳极化膜的腐蚀试验

基　材	膜厚 /μm	腐蚀孔数/个·cm⁻²						
		室外曝晒 18 个月			加速腐蚀试验			
		工业区	市效区	海洋区	CASS① 8 h	CASS① 18 h	膏浆法	ASS②
Al 99.5%	5 10	30 10	10 1	3 0	10 1	30 3	1 0	0.3 0
Al 99.99%	5 10	10 3	0 0	0 0	0.3 0.3	1 1	0 0	1 1
AlMn（1.25%）合金	5 10	0 1	10 3	10 0	10 3	30 10	3 1	1 3
AlMg（2.25%）合金	5 10	10 3	3 0	0 0	3 1	10 3	0.3 0	0 0
AlMgSiMn 合金	5 10	30 1	10 3	0 0	0 0	10 3	30 10	1 0

① 铜盐加速乙酸盐雾试验。
② 乙酸盐雾试验法。

表 8.11-2 为阳极氧化膜对药品、食品和饮料的耐蚀性能。

2) 氧化膜的密度　膜的密度随铝合金的种类、阳极氧化和封孔处理条件等而异。表观密度随着膜厚或电解液的温度升高而减少。通常各种铝合金硫酸盐膜的表观密度大致在 $2\sim3\ g/cm^3$。

表 8.11-2　阳极氧化膜的耐蚀性

使用环境	硫酸氧化膜	草酸氧化膜	铬酸氧化膜
自来水	A	A	A
海水	A	A	A
冰醋酸	A	A	A
盐酸	E	E	E
硝酸	B	B	B
硫酸	B	B	B
氢氧化钠	E	D	D
啤酒	A	A	A
葡萄酒	B	B	B
酱油	C	C	C
牛奶	A	A	A

续表 8.11-2

使用环境	硫酸氧化膜	草酸氧化膜	铬酸氧化膜
乙醛	A	A	A
丙酮	A	A	A
氨水	A	A	A
苯	A	A	A
酪酸	A	A	A
二氧化碳	A	A	A
甲醛水	A	A	A
甘油	A	A	A
氮	A	A	A
氧	A	A	A
橡胶	A	A	A
食用及矿物油类	A	A	A
肥皂及合成洗涤剂	A	A	A

注：A—可做容器；B—进行试验后使用；C—不可做容器，可做洗涤器皿；D—使用时要注意腐蚀；E—不耐使用。

3) 硬度和耐磨性　阳极氧化膜的特点之一就是具有较高的硬度和耐磨性。氧化膜本身莫氏硬度为 7～8，介于水晶和刚玉之间。膜的硬度受电解液的种类、电解条件和材质的影

响。如电解液温度对硫酸膜硬度有显著影响，温度愈低膜的硬度愈高，硫酸低温硬质膜就是在10℃以下溶液中制取的。

氧化膜的耐磨性与硬度不是一致的关系，耐磨性与膜厚有关，膜愈厚，磨损露出原材料表面的时间愈长。耐磨性与硬度同样受电解液种类和电解条件的影响。

4）光学性质　阳极氧化膜本身是透明的。其透明度受材料的纯度、合金元素的影响。金属的纯度愈高透明度愈好。表8.11-3是99.5%～99.99%铝板经阳极氧化处理后的表面反射率。其反射率随厚度增加而变小，并随金属的纯度提高而增大。

表8.11-3　氧化膜厚度和反射率的关系

铝的纯度/%	反射率					
	0 μm	2 μm	5 μm	10 μm	15 μm	20 μm
99.99	90	87	87	86	85	84
99.8	88	68	63	58	53	47
99.5	75	50	36	26	21	15

5）电学性质　铝是导电性良好的材料，而阳极氧化膜则是高电阻的绝缘体。如表8.11-4所示，与合成树脂等有机绝缘体相比，氧化膜在高温下电阻降低很少，因此可用作电线等导电部件的绝缘体。

阳极氧化膜的绝缘击穿电压几乎与膜厚成正比。因此可利用击穿电压测定氧化膜的厚度。

表8.11-4　几种绝缘体的电阻率

绝缘体	电阻率/$\Omega \cdot cm^{-1}$	
石板	1×10^{5}	（20～22℃）
硬质纤维	2×10^{10}	（20～22℃）
玻璃	5×10^{11}～5×10^{13}	（20～22℃）
磁器	3×10^{14} 4×10^{13} 1.7×10^{11} 2×10^{7}	（20℃） （97.5℃） （160℃） （400℃）
阳极氧化膜（50 μm）	4×10^{15} 8×10^{14} 1.1×10^{14} 9×10^{12}	（20℃） （100℃） （200℃） （300℃）
硬质橡胶	2×10^{15}	（20℃）

6）多孔性　多孔质阳极氧化膜的微细针孔，对着色处理时的染料吸附起很大作用。针孔的尺寸和数目取决于电解液的种类和处理条件，特别是和电压有直接关系。

7）导热性　氧化膜的热导率是250 kW/（m·K），约为工业纯铝的1/3。利用这一特点，可制成100 μm的隔热硬质膜，以应用于活塞和气缸等制品上。

氧化膜的热膨胀系数为4.5×10^{-6}/℃，约为工业纯铝的1/5。因此，在温度变化时，氧化膜易发生变形和裂纹。通常加热到80～100℃时，氧化膜就易发生微裂纹。温度愈高，发生裂纹的倾向愈大。

1.2　铝合金阳极氧化方法

铝的阳极氧化可在多种电解液中进行。如硫酸、铬酸盐、锰酸盐、硅酸盐、碳酸盐以及磷酸盐、硼酸、硼酸盐、酒石酸盐、草酸、草酸盐和其他有机酸盐等的溶液。

阳极氧化的电解液可分为酸性液，碱性液以及非水性溶液，但以酸性液为主。此外，还有硬质氧化膜和着色氧化膜溶液。用不同方法生产的氧化膜，在性质、外观、色调上都有很大的差异。可根据产品使用目的，选择适当的阳极氧化方法。阳极氧化的种类及用途如表8.11-5和表8.11-6所示。

表8.11-5　铝合金阳极氧化处理按用途分类法

用　途	阳极氧化处理方法的种类
防蚀	硫酸法、草酸法、铬酸法，其他有机酸法
耐磨	硬质阳极氧化法（草酸、硫酸）
装饰	硫酸法（染色）
光学用	硫酸法
涂料底层	硫酸法、铬酸法
电镀底层	磷酸法
建材（着色）	自然发色法、电解着色法

表8.11-6　铝合金常用阳极氧化方法及膜性质和用途

种类	名　称		电解液组成/%	电流密度/$A\cdot dm^{-2}$	电压/V	温度/℃	处理时间/min	颜色	膜厚/μm	应　用
酸性液	硫酸		H_2SO_4 10～20	直流 1～2	10～20	20～30	10～30	透明	5～30	硬质，耐蚀，氧化膜染色
	草酸		$H_2C_2O_4-2H_2O$ 2～4	直流 1～2 直流 0.5～1	8～120 25～30	20～29	20～60	黄褐色 半透明	大于3	耐蚀、耐磨性好，装饰品
			$H_2C_2O_4-2H_2O$ 5～10	直流 1～1.5	50～65	30	10～30	半透明	—	防蚀、装饰
			$H_2C_2O_4-2H_2O$ 3～5	交流 2～3	40～60	25～35	40～60	黄色	—	—
	铬酸	铬酸氧化法	CrO_3 2.5～3.0	直流 0.1～0.5	0～40 40 40～50 50	4	10 20 5 5 }40	不透明灰色	2.5～15	保护，装饰
		快速铬酸法	CrO_3 5～10	直流 0.15～0.3	40	35	30	不透明灰色	2.5～3	不封孔



续表 8.11-6

种类	名称		电解液组成/%	电流密度/A·dm^{-2}	电压/V	温度/℃	处理时间/min	颜色	膜厚/μm	应用
酸性液	硼酸	电容器薄膜法	H_3BO_3 9~15	直流	50~500	90~95	—	—	2.7~7.5	电解电容器用导电体薄膜
			H_3BO_3 0~0.25	直流	230~250	—	—	—	—	
碱性液	氨-氟化物法		NH_4OH 15 NH_4F 10	直流 2	—	220	20	透明	10	高温电解，耐蚀性好，染色性良
	碱-过氧化氢法		NaOH H_2O_2	直流 2	—	20	30	透明	6	复合阳极氧化用
	磷酸钠法		Na_3PO_4 25	直流 3	—	20	30	透明 乳白	7	染色性良
非水性液	硼酸-甲醛法		H_3BO_4 25	直流 1~4	—	15~50	—	黄色 黑褐色	—	—
	熔融盐法		NH_4HSO_4 $NaHSO_4$ 1:1	直流 1	80~180	熔融	—	无色	—	
硬质氧化膜	硫酸系		H_2SO_4 10~20	直流 2~4.5	23~120	0±2	60 以上	灰色	30 min15 60 min34 90 min50 120 min156	耐蚀部件 HV=450~550
	M.H.C 法		H_2SO_4 15	直流 2.5	25~50	0	60	灰色	约 60	耐磨部件
	Hard Alumilite		H_2SO_4 12	直流 3.6		9~11	60	灰色	约 60	—
着色氧化膜	自然着色法	Kalcolor 法	磺基水杨酸 15$H_2SO_4$0.5	直流 2~3	45~80	20~35	—	琥珀色 青铜色	20~30	—
		Durancdic300 法	磺基水杨酸 10$H_2SO_4$0.5	直流 2.5	30~70	20	—	茶铜色 青铜色	30~60	优良的耐蚀性及耐磨性
		Veroxal 法	磺基水杨酸 5，马来酸 1	直流 1:3	30~80	20	—	深褐色	20~35	—
		瑞士法	马来酸 0.5 $H_2SO_4$1	直流 3	—	30	—	灰白色	20	—
	电解着色法	浅田法	金属盐	交流 0.2~1	15~20	20~35	20~30	青铜色 黑色	—	在硫酸、草酸中生成氧化膜后，用交流电解使金属盐在针孔中析出
		Eurccolor	（Ni、Co、Cu、Sn、Se）	直流 0.2~0.8	8~24	25~35	—	青铜色 黑红色	—	
		Colinalcolor	$(NH_4)_2SO_4$	直流 0.1~0.5	8~18	20~30	—	青铜色 黑红色	—	
		住化法	H_3BO_3	直流 0.2~1	10~20	20~35	1~20	各种颜色	—	



不论使用哪种溶液，其浓度、温度、电流密度都有最佳值，而且所生成的膜各有自己的特点。一般纯铝及低成分铝合金的氧化膜硬度较高，而且均一。随着合金成分的含量增加，膜质变软，重金属元素影响较大，直流氧化膜硬度比交流氧化膜高，直流和交流叠加使用时，可在一定范围内调节氧化膜硬度。

（1）硫酸法阳极氧化工艺

1）硫酸阳极氧化工艺的特点　铝和铝合金在10%～20%的硫酸电解液中通电进行阳极氧化处理，所获得的氧化膜具有强吸附能力，（孔隙率平均为10%～15%），较高的硬度（400 HV左右），良好的耐磨性能和抗蚀性能，膜层无色透明，极易染成各种美丽的色泽。特别是经过抛光的铝制件，通过硫酸阳极氧化，可得到镜面状的光洁表面。若阳极化后进行适当的封闭处理，还能进一步提高膜层的抗蚀性和绝缘性。硫酸氧化具有电解液成分简单，允许杂质含量范围较大，操作简便和成本低等优点，且几乎适用于所有铝和铝合金的阳极氧化处理，因而被广泛应用。

2）硫酸阳极氧化工艺流程　铝制件→机械抛光→脱脂→清洗→中和→清洗→化学抛光或电解抛光→清洗→阳极氧化→清洗→中和→清洗→染色→清洗→封闭→机械光亮→成品检验。

3）硫酸阳极氧化配方及工艺条件，见表8.11-7以及对膜层性能的影响，见表8.11-8。

表8.11-7　铝的硫酸阳极氧化工艺条件

名　称	使用范围	最佳条件
电解液成分	硫10%～30%（w或φ）	硫酸15%（w或φ）
铝离子含量	20 g/L以下	5 g/L
槽液温度	(15～25±2)℃	(21±1)℃
电流密度	0.6～3 A/dm²	1.3×（1±5%）A/dm²
时间	按厚度确定	6 063合金 10 μm 30min 8 μm 60 min
槽液电压	10～20 V	16 V

注：按日本JISH9500（铝及铝合金硫酸阳极氧化处理标准）的规定。电解液需用纯水配制，对水质要求 $Cl^- < 15\times10^{-6}$；$Fe^{3+} < 10^{-6}$；$SO_4^{2-} < 30\times10^{-6}$。比电阻 $>5\times10^5\sim10^6\ \Omega\cdot cm$。

表8.11-8　铝的硫酸阳极化的工艺条件对膜层性能的影响

工艺条件的变化	极限厚度	硬度	结合力	吸收能力	耐蚀性	施加电压
降低浓度	+	+	−	−	±	+
升高温度	−	−	+	+	±	−
提高电流密度	+	+	−	−	±	+
减少时间		+	−	−	−	+
应用交流电源	−	−	+	+	−	−
合金相结构均匀	+	+	−	−	−	+

注：表中符号"+"—提高所指性能；"−"—降低所指性能；"±"—达到极大值。

4）影响氧化膜质量的因素

① 硫酸的浓度。氧化膜的成长速度与电解液中硫酸浓度有密切关系。膜的增厚过程取决于膜的溶解和生长速度比，通常随着硫酸浓度的增高，氧化膜的溶解速度也增大；反之，浓度降低，溶解速度也减小。通常认为硫酸电解液的最佳浓度为15%。

总之，应根据对氧化膜的要求来选择硫酸浓度，要想获得吸附能力强而富有弹性的氧化膜，可用硫酸浓度的上限值；要想获得硬而厚的耐磨性能好的氧化膜，可采用硫酸浓度的下限值。

② 电解液的温度。电解液的温度变化对氧化膜的影响与硫酸浓度变化的影响基本相同。溶液温度升高，氧化膜的溶解速度加大，膜的生成速度减小，氧化膜的厚度必然随着减小。

温度的变化对氧化膜的硬度、耐磨性和耐蚀性也会产生严重的影响。

③ 硫酸阳极氧化工作条件对氧化膜性能的影响见表8.11-8。

④ 硫酸阳极氧化常见故障、产生原因及处理方法见表8.11-9和表8.11-10。

表8.11-9　硫酸浴中铝直流电阳极氧化常见故障原因及处理方法

故障现象	原因及处理方法
零件局部地方有电击烧伤	1）零件与阴极接触发生短路，加强氧化前的检查 2）零件彼此间接触发生短路
零件与夹具接触处烧伤	1）夹具氧化膜没有除尽，装夹前应仔细进行去膜处理 2）零件与夹具接触不良
氧化膜疏松、粉化、用手擦时易擦掉	1）电解液温度过高 2）氧化处理时间过长 3）电流密度太大
零件表面带红色斑，或整个表面或局部发红	1）导电杆与夹具之间接触不良，铜沉积在铝的表面上，改善夹具间的接触 2）先导电，后来不导电或很长时间不导电，后来又导电，加强氧化过程中的检查
氧化膜呈彩红色	1）氧化时间过短 2）电流密度过低 3）氧化膜太薄 4）导电不良
氧化膜发灰	1）铝材中硅的含量过高 2）铝、镁、硅合金材料，重新淬火后再氧化
氧化膜有泡沫状或网状花纹	1）漏掉了化学脱脂后的出光工序，遗留在表面上的水玻璃形成硅酸所致 2）热处理时化学除油溶液没有洗干净
零件氧化后，切断面有黑边	1）没有出光好就进行氧化 2）出光后冷水槽放置时间过长 3）出光槽 HNO_3 含量太低或出光时间过短，调整 HNO_3 含量 4）导电不良
氧化膜发暗不亮	1）零件在阳极氧化槽中常时间没有通电，缩短中间停留时间 2）氧化过程中断电又通电，经常检查电动机运转情况
经重铬酸钾填充后，氧化膜色淡发白	1）溶液温度低，填充时间短 2）SO_4^{2-} 含量过高，检查和纠正 SO_4^{2-} 含量 3）氧化膜太薄，增加氧化处理时间

续表 8.11-9

故障现象	原因及处理方法
铝零件表面局部有腐蚀	电解液中含有大量活性 Cl^-，应调换电解液
氧化膜有黑色斑点或黑色条纹	1）电解液中有悬浮杂质，清理和过滤电解液 2）零件上的油没有除尽 3）电解液含铜、铁太多、分析电解液中铜和铁杂质含量，并用化学或电解法除去 4）电解液没有清洗干净就封闭
无色阳极氧化零件热水封闭后仍易于沾上手指印，水渍以及氧化膜发白	1）封闭温度与时间不够 2）pH 值不对 3）溶液中 Al（OH）$_3$ 太多，更换封闭用水
氧化膜粗糙（指晶粒太粗）	电流密度过大，降低电流密度

表 8.11-10　硫酸浴中铝交流电阳极氧化常见故障原因及处理方法

故障现象	原因及处理方法
氧化膜呈微绿色	电解液中含铜量较高，更换电解液或处理电解液
氧化膜产生腐蚀	1）硫酸浓度太高 2）氧化液温度太高 3）氧化时间太长
氧化膜上呈白色雾状	1）温度太高 2）氧化时间太长

续表 8.11-10

故障现象	原因及处理方法
氧化膜上呈灰色条纹	1）铝离子太高 2）槽液中有其他杂质，更换电解液
氧化膜不均匀	1）阴阳极面积比例失调，控制阴阳极比例为 1:1 2）挂具接触不良，改进挂具接触

（2）草酸法阳极氧化工艺

用 2% ~ 10% 的草酸电解液，通以直流电或交流电进行阳极氧化处理，称为草酸阳极氧化。早期盛行于日本和德国。在日本称为"Alumite"法，在德国称为"Eloxal"法。

1）草酸阳极氧化的特点　草酸阳极氧化能获得较厚氧化膜，厚度约为 8 ~ 20 μm。草酸氧化膜不仅富有弹性，而且具有良好的耐蚀性和耐磨性，由于孔隙率比硫酸氧化膜小，因此绝缘性能良好。

草酸阳极化成本比硫酸阳极化高出 3 ~ 5 倍，由于草酸电解液电阻大，因此在氧化过程中电能消耗较大，同时必须配制强制性冷却装置。草酸有一定毒性，在阴极能还原为羟基乙酸，在阳极上能被氧化成二氧化碳，因此电解液稳定性差。草酸氧化膜的色泽易随工艺条件变化而变化，使产品产生色差，特别是表面积较大的铝制件。因此该工艺的应用受到一定的限制，常用作电气绝缘保护层，日用品的表面装饰等。

2）草酸阳极化的工艺流程　铝制件→碱洗→清洗→硝酸中和→清洗→上挂具→草酸阳极氧化→下挂具→清洗→蒸汽封闭。

3）草酸阳极氧化工艺（表 8.11-11）。

4）草酸阳极氧化膜的性质　草酸氧化膜除具有较高的耐蚀性和耐磨性（与硫酸氧化膜相比）外，还有一个主要优点是在某些铝合金上可以得到颜色夺目的膜层，无需在阳极化后作进一步的着色处理。例如在不含铜的铝制件表面可以直接得到银白色、黄铜色、黄褐色等装饰性膜层。在铬含量为 0.2% ~ 0.5% 和铁与硅的总量不大于 0.35% 的铝合金上，得到的膜层具有鲜艳的金黄色或棕色膜层。

表 8.11-11　几种草酸阳极氧化工艺

电解液组成	温度 /℃	电压 /V	电源	电流密度 /A·dm^{-2}	氧化时间 /min	氧化膜性质及用途
草酸 50 ~ 70 g/L	25 ~ 32	40 ~ 60	直流	1 ~ 2	30 ~ 40	耐磨，耐晒，装饰用
草酸 30 ~ 50 g/L	15 ~ 18	100 ~ 120	直流	2 ~ 2.5	90 ~ 150	膜厚，电绝缘用
草酸 40 ~ 50 g/L 铬酐 1 g/L	20 ~ 30	40 ~ 60	交流或直流	1.5 ~ 4.5	30 ~ 40	通用型
草酸 80 ~ 85 g/L 甲酸 55 ~ 60 g/L	12 ~ 18	40 ~ 50	交流或直流	4 ~ 4.5	15 ~ 25	装饰用膜
草酸 30 ~ 50 g/L	18 ~ 20	40 ~ 60	直流	1.0 ~ 2.0	40 ~ 60	纯 Al 和 Al-Mg 合金上的膜为黄色，耐磨
草酸 30 ~ 50 g/L	35	30 ~ 35	直流	1.0 ~ 2.0	20 ~ 30	膜薄，无色，韧性好，孔隙率大，可着色
草酸 30 ~ 50 g/L	25 ~ 35	40 ~ 60	交流	2.0 ~ 3.0	40 ~ 60	纯铝上膜为黄色，膜软韧性好，适用线材
草酸 30 ~ 50 g/L 丙二酸或其盐类	< 30	60 ~ 100	交流或直流	3 ~ 5	—	耐热性及耐蚀性大
草酸 10 ~ 30 g/L 或草酸盐	—	直流 60 ~ 90 交流 60 ~ 120	交直流叠加	5 ~ 20	—	电绝缘性大耐蚀性高



5）电解液的维护和调整　在电解液中草酸的添加量可根据定期分析，对溶液成分作定期补充，还可按电量消耗作大致估算：每1 A·h电量，约耗用草酸0.13～0.14 g。而每1 A·h电量消耗约有0.08～0.09 g的铝进入电解液生成草酸铝。每1份重量溶解的铝需加5份重量的草酸。

草酸电解液中的杂质Al^{3+}不允许超过2 g/L，Cl^-不得超过0.2 g/L，超过时需稀释或更换电解液。同时，必须十分注意草酸电解液的纯净，不得有任何杂质和污物混入。

6）工艺操作时注意事项

① 零件氧化时应带电下槽（小阳极电流密度），为了防止氧化膜不均匀，在高压区出现局部电击穿而引起铝制件的过腐蚀现象，必须逐步升高电压，切勿操之过急。

② 氧化过程中采取梯形升压，这是因为草酸氧化膜很致密，电阻高，只能提高电压，才能获得较厚的氧化膜，氧化到工艺规定时间，断电后取出零件。

③ 氧化过程中电流突然上升（电压下降），系膜层被电击穿所致。当工作电压很高时，易使电解液温度不均匀而影响膜层质量，此时对电解液应进行强烈搅拌和冷却。严格控制电解液温度恒定（需要清洁的压缩空气搅拌）。

④ 为使氧化膜的绝缘性能更高，可在氧化膜上浸渍一层高绝缘漆。

7）草酸阳极氧化常见故障，产生原因及消除方法，见表8.11-12。

表8.11-12　铝及其合金草酸阳极氧化常见故障及处理方法

故障现象	原因及处理方法
氧化膜薄	1）草酸浓度低；2）溶液温度低于10℃；3）电压低于110 V；4）氧化时间不够
膜层疏松或能溶解掉	1）草酸浓度高；2）铝离子超过3 g/L；3）氯离子超过0.2 g/L；4）溶液温度高于21℃
产生电腐蚀	1）接触不良；2）材料关系，降低电压，缩短氧化时间；3）电压升高太快；4）压缩空气开的太小
膜层有腐蚀斑点	氯离子超过0.2 g/L，更换溶液

（3）铬酸法阳极氧化工艺

1）铬酸阳极氧化的特点　铬酸电解液一般含有2.5%～3%CrO_3，最高不超过10%，氯离子含量必须小于0.02%，通以直流电，在一定的工作条件下进行铝和铝合金的阳极氧化处理，所得氧化膜比较薄，一般厚度只有0.5～1.5 μm，其好处是在于经阳极化后零件的尺寸变化不会超出设计的公差规定范围，以及不会损害材料的疲劳强度。但耐磨性差。

由于铬酸氧化膜几乎没有孔穴，一般不易着色，膜层不需要封孔就可使用，在同样厚度的情况下它的耐蚀能力要比不封闭的硫酸氧化膜高。膜层不透明，颜色由灰白色到深灰色或彩虹色。铬酸氧化膜与有机物的结合力良好，是涂装的良好底层。由于铬酸对铝的溶解度小，所以该工艺适用于机械加工件、钣金件、铆接件、点焊件以及尺寸公差小的和表面粗糙度低的铝制件。

铬酸阳极氧化无论是溶液成本还是电能消耗都比硫酸阳极氧化高，因此，使用上受到一定限制。

铬酸溶液温度对氧化影响很大，一般应设温度调节装置，通常控制在40℃左右，溶液要经常过滤，并用压缩空气搅拌。

2）铬酸阳极氧化工艺流程　铝制件→机械抛光→脱脂→清洗→出光→碱腐蚀→出光→铬酸阳极氧化→清洗→干燥→成品。

3）铬酸阳极氧化工艺　常见的工艺配方如表8.11-13所示。

表8.11-13　铝铬酸阳极氧化工艺

序号	溶液浓度 /g·L⁻¹	温度 /℃	氧化时间 /min	阴极材料	阳极电流密度 /A·dm⁻²	电流电压 /V	pH值	阴阳面积比	适用性
1	30～35	40±2	60	铝板或石墨	0.2～0.6	0～40	0.65～0.8	3:1	公差小的抛光零件
2	30～55	39±2	60	铝板或石墨	0.3～0.7	0～40	<0.8		机械加工件板金件
3	95～100	37±2	35	铝板或石墨	0.3～0.5	0.40	<0.8		一般零件焊接件油漆底层

4）有害杂质的影响及排除　电解液中常有的有害杂质为SO_4^{2-}、Cl^-、Cr^{3+}等离子。当SO_4^{2-}含量大于0.5 g/L，Cl^-大于0.2 g/L时，氧化膜变粗糙，此外，由于在氧化过程中六价铬还原成三价铬，Cr^{3+}增多，会使氧化膜变暗无光，抗蚀能力降低。

溶液中Cl^-含量过高时，必须稀释或换溶液。

溶液中SO_4^{2-}含量过高时，可添加0.2～0.3 g/L的$Ba(OH)_2$或$BaCO_3$，通过化学沉淀法除去。

溶液中的三价铬可采用电解法除去，用铅制阳极，钢制阴极，其阳极电流密度为0.25 A/dm²，阴极电流密度10 A/dm²，使Cr^{3+}在阳极氧化成Cr^{6+}。

5）电解液的维护和调整　由于在氧化过程中铝的溶解，使溶液中铬酸铝$[Al_2(CrO_4)_3]$及碱性铬酸铝$[Al(OH)CrO_4]$的含量逐渐增多，而游离铬酸含量减少，使电解液的氧化能力降低，因此要对电解液作定期分析，适时地添加铬酐。也可以用测量电解液的单位导电度或pH值的方法来调整电解液。

此外，在生产过程中，由于不断向溶液中添加铬酐，使电解液中铬含量增高，在3%～5%的铬酸阳极氧化溶液中，铬的总含量（换算成CrO_3）超过70 g/L时，溶液氧化能力反而降低，应稀释或更换溶液。

6）工艺操作过程中注意事项　在开始氧化的15 min内，



电压应控制在 25 V 左右，随后将电压逐步调整到 40 V，持续 45 min，断电取出铝制件，随着氧化过程的进行，电流有下降现象，为了保持一定的电流密度，必须经常调整电压，并严格控制 pH 值在规定范围内。

7）铬酸阳极氧化常见故障，产生原因及消除方法见表 8.11-14。

表 8.11-14　铝铬酸阳极氧化时常见故障、产生原因及消除方法

故障现象	产生原因及消除方法
铝零件烧伤	1）零件与夹具之间接触不良 2）零件与阴极相接触，零件之间彼此接触 3）氧化电压过高
铝零件腐蚀成较深凹坑	1）电解液中 CrO_3 含量过低 2）材料在冶炼中的缺陷及铝材合金成分不均匀，热处理工艺不够完善等
氧化膜上有粉末	1）电解液温度过高 2）电流密度太大
氧化膜薄而且色泽发白	1）零件、夹具，导电杆之间接触不良 2）氧化时间过短 3）电流密度太小
氧化膜层发黑	1）原材料质量有问题，更换原材料 2）零件上抛光膏未清除干净
氧化膜层发红	1）表面准备工作不佳 2）导电杆零件夹具之间接触不良
氧化膜腐蚀并表面呈黄色斑点	1）电解液内铬酐含量过低 2）铝材不纯 3）铝材中铜含量偏高，更换铝材

（4）其他阳极氧化法

硫酸法、草酸法、铬酸法以及混合酸法都属于酸性电解液阳极氧化法。此外，还有碱性、中性和非水溶液的阳极氧化法，这些方法在工业上虽未大量使用，但其氧化膜也有一定的特点。

（5）阳极氧化膜的缺陷及解决措施

阳极氧化膜上有时会出现色泽不均、黑斑点、烧蚀、腐蚀、表面粗糙、流痕、膜厚不均以及剥落等缺陷。这些缺陷的产生一般与材质、表面预处理、阳极氧化工艺、后处理、封孔以及着色过程等工艺参数和操作规程有密切关系。这些缺陷严重地影响了氧化处理产品的质量。因此，在生产过程中，必须采取相应的措施，避免上述缺陷的产生。

1）材质的影响　铝合金的成分以及杂质对氧化膜的质量有重大的影响。在阳极氧化过程中，往往由于材质不良或者由于材料选择不当而发生光泽、色差、色调不均等缺陷，因此要充分注意制品设计与材料的选择。

2）吊具的影响　产生膜厚不足、不均、彩虹色、伤痕、脱落、色调不均、气体停滞、烧蚀、阴影、电解腐蚀以及电泳涂漆不良等缺陷的主要原因是由于吊具不完善所造成。

3）预处理过程产生的缺陷　材料上的抛光沉积物、轧制和挤压时的残留润滑油，可燃物燃烧时的产物、蜡笔划道、防锈油等在脱脂过程中没有去掉或除净，因此会造成表面色调不均。因此必须选用性能优良的脱脂剂以及合理的脱脂工艺。

预处理碱洗过程中会造成的缺陷有色调不均、碱烧伤、污点、过腐蚀和腐蚀不均匀等缺陷，为防止这种缺陷的产生，应严格控制腐蚀液浓度、温度、浸渍时间等工艺条件。

在化学抛光或电解抛光过程中，由于材质挤压时残存的油燃烧痕迹、指纹、油脂以及抛光烧伤等会造成氧化膜光泽不均。为防止这种缺陷，抛光前最好用热硝酸浸洗。

4）阳极氧化时产生的缺陷　可能产生的缺陷有烧蚀、膜厚不均、膜过薄、剥落、敷粉、电腐蚀、色差（发色）和涂膜附着不良等。产生这些缺陷的原因多半是由于电源和温度控制（冷却和溶液循环）不当所致。

5）染色时产生的缺陷　由于溶液的 pH 值变化和工件在空气中暴露时间过长以及灰尘等都会造成色差。因此，必须经常调整染色液的 pH 值，缩短在空气中的暴露时间，染色前，工件要浸渍在稀硝酸中进行活化处理。

6）封孔时产生的缺陷：用加压水蒸气进行封孔处理时氧化膜有时会发生裂纹、蒸汽不均或污染等缺陷，大都与蒸汽罐的构造有关。当用沸水封孔处理时，若封孔液老化会产生敷粉和封孔不足等缺陷。为了提高耐蚀性、染色性，防止裂纹和敷粉，可向水中添加醋酸镍系添加剂，效果较好。

铝阳极氧化膜的缺陷产生原因及消除方法，见表 8.11-15。

表 8.11-15　铝阳极氧化膜的缺陷及消除方法

缺陷种类	产生原因	消除方法
烧蚀	抛光烧伤 电解液温度不均 局部电流密度过高 化学烧伤	抛光条件要适当 增加电解液循环量，充分搅拌 使电解波形平稳，降低电流密度 水洗、预处理要适当
短路	制品和导线的接点离开 制品与阴极接触	改进吊料方式 调整极间距离，改进内部阴极固定法
黑斑点	挤压后局部冷却不足（型材特有现象，如 6063 合金） 亮度不足	均匀冷却 提高硝酸浓度，添加重铬酸钾，使溶液流动
电解腐蚀	接触不良 水中混入氯离子 附着焊剂 附着人的汗液或指纹 混入重金属离子 游离酸不足 重叠交流部分不足（草酸法较多）	改进接点 使用纯水 电解前充分洗净 带手套工作 防止重金属离子溶入 补充酸 增加交流成分



续表 8.11-15

缺陷种类	产生原因	消除方法
着色不均	极比不适当 极间距离不适当 形状复杂 电流分布不均 搅拌不均、不足 电解液温度高 附着异物 残留电解液 合金成分不当 染色条件（染色膜和发色膜常见）未控制好 接点不足	调整阴极面积 试移动阴极距离 考虑配置辅助阴极 增加导电接点、考虑接点位置 增加电解液循环量 冷却 充分水洗 充分水洗 正确选择材质 管理好染色液（pH值、浓度） 适当调节接点
虹色	接点不良 电接触不良 电解中断	表面积和导线要适当 防止导线接点离开 降低搅拌速度
表面不均	脱脂不充分 材料热处理不均匀	充分脱脂 正确选择材料和热处理制度
表面粗糙	坯料材质不适当、蚀洗条件不好	严格选料和控制蚀洗条件
化学烧伤	腐蚀液的老化 从蚀洗后到水洗前时间过长	严格控制溶液 碱蚀洗后，立刻进行水洗
阴影	导线投影痕迹	注意导线位置
封孔不均	工件重叠 温度不均	防止工件重叠 温度分布应均匀
流痕	电解液流出（如边缘部分），水洗不充分 组合接合部位不良	充分水洗 改良接点
气体积存	吊架装料角度不适合 空气搅拌，内阴极产生氢气	选择适合的装料角度 采用使气体容易跑出的吊装方法和形状
裂纹	低温电解（硬质氧化膜）、封孔温度高、加热过度（例如，精抛光与涂料烘干时） 机械冲击	避免110℃以上的加热 小心提取制品
膜厚不足（性能上的缺陷）	电解时间短 电流密度低 内部阴极不足 吊具面积过大 导线与制品接触不良 导线脱模不够充分 导线通过电量不足 阴极面积不足 电接触点少 电解液温度高 发生局部过热 合金组成不当（Al-Cu、Al-Si）	根据电流密度，选择适当的时间 选择适当的电流密度 根据工件形状，选择适宜的阴极 选定适合电源容量的电解面积 改进导线接线方法 完全脱膜 用断面积大的导线 增加阴极面积 增加接触点 充分冷却 充分搅拌和循环 选择适合的合金
耐磨性不足	电解液温度高 电流密度低	充分冷却 选择适当电流密度
耐蚀性不足	电解时间过长 电解液浓度高 合金组成不适合	提高电流密度，缩短电解时间 选择适当的浓度 选择适当的合金
出现火化	游离酸不足 电解液老化 电解液温度高（草酸氧化膜） 电流密度不均匀	补给酸 更换一部分电解液 冷却电解液 调整电流密度



续表 8.11-15

缺陷种类	产生原因	消除方法
剥离	停电 中断电解	重新氧化 避免电解中断
表面花纹	铝材表面缺陷 铸件铸造缺陷 腐蚀条件不当	改善铝材表面质量 选择适当铸件 选择适当腐蚀液
敷粉	电解液浓度不当，铝含量增大 电解液温度上升 水洗不足 封孔液污染	调整成分 电解液要冷却、搅拌 增加水洗量、水洗次数和水洗时间 更换封孔液

2 其他金属的阳极氧化

2.1 镁合金的阳极氧化

金属材料中，镁合金是最容易遭受腐蚀的材料之一。由于镁合金具有高的比强度和比刚度，因此是航空航天工业的主要结构材料之一。

在镁合金上得到化学转化膜的方法有电化学法（即阳极氧化）和化学法。阳极氧化所得膜层其耐蚀性、耐磨性和硬度一般都比化学法高。其缺点是膜层脆性大且对复杂制件难以获得均匀的膜层。

镁合金既可以在酸性溶液中阳极化，也可以在碱性中阳极化。碱性溶液获得应用不多，但报道却不少，具有代表性的碱性溶液组成和阳极化方法见表 8.11-16。

表 8.11-16 镁合金在碱液中阳极化方法及溶液组成

方法	电解液成分 /g·L⁻¹	后处理液 /g·L⁻¹	电流	电流密度 A·dm⁻²	电压 /V	温度 /℃	时间 /min	膜的外观	膜厚 /μm
1.DOW	NaOH240 乙二醇 70 草酸 25	—	直流或交流	1.1~2.2	4~6	70~80	15~25	—	—
2.HAE	KOH 120 KF 34 Al（OH)$_3$30 Na_3PO_4 34 $KMnO_4$19	氢氟酸 200	交流	1.6	30	24~29（最高40℃）	60	深棕色无光泽	35
3.Flomag	NaOH 50 Na_3PO_4 3	—	直流	1.5		70	40	—	—
4	偏硼酸钠 240 偏硅酸钠 67 苯酚钠 10	—	交流	—	0~120	20~30	2~5	—	—
5	NaOH 140~160 水玻璃 15~18 mL 酚 3~5	磷酸氢二钠 0.3~0.5 重铬酸钾 0.5~1	直流	0.5~1	4~6	60~70	30	灰色或绿色，取决于镁合金	7~15
6	KOH 80 KF 300	—	直流	8	60~70	50~40	40	白色无光泽	20
7	NaOH 50 Na_2CO_3 50	—	直流	2~3	50	20~30	30	—	—
8	NaOH 50 $Na_2HPO_4$3	—	直流	1.5~1	4	70	30~50	—	—

镁合金阳极化所用的酸性电解液是由铬酸盐、磷酸盐和氟化物等无机盐所组成。膜中含有这些盐的酸根，对应的镁盐在酸性介质中均相当稳定。尽管目前提出的酸性溶液比碱性溶液少得多，但目前广泛采用如 DOW17 方法，详见表 8.11-19。

（1）膜的组成和性质

在酸性电解液里形成的镁合金膜，其组成比较复杂，大致含有磷酸镁，氟化镁以及组成未明的铬的化合物。膜层的孔相当多，必须在含有铬酸盐和水玻璃的溶液里进行封闭。膜的耐热性十分好，在 400℃的高温下受热 100 h，其性能和

同基底金属的结合力均不受影响。当用 DOW17 方法对镁合金进行阳极化时，与 HAE 方法相似，随终结电压的不同，可以得到三种性能各异的膜层。

表 8.11-17 列出了镁合金用 HAE 和 DOW17 两种方法取得的膜层类型及其相应的性能。

8.11-17 镁合金用 HAE 和 DOW17 方法所得的膜层类型及其性能

膜的类型	方法	终电压/V	电流密度/A·dm^{-2}	时间/min	外观	膜的性质
软膜	HAE	9	4（交流）	15～20	米黄	膜薄，硬度低，韧性好，同基材结合好，耐蚀性差
	DOW17	40	（交流）	1～2	无色	
轻膜	HAE	60	1.8～2.0（交流）	40	黄褐	同基材结合尚好，耐蚀性较高，可做涂装底层
	DOW17	60～75	（交流）	2.5～5	草绿	
硬膜	HAE	85	1.8～2.0	60～75	棕黑	硬度高，耐磨性和耐蚀性好，脆性大
	DOW17	75～95			深绿	

镁合金阳极氧化膜的硬度可与铝阳极氧化膜的硬度相比。随着膜层厚度的增长，硬度明显降低（见表 8.11-18）。

表 8.11-18 镁合金阳极氧化膜的显微硬度及其厚度之间的关系

合金牌号	阳极氧化时间/min	厚度/μm	显微硬度 HV
ML5	10	20	365
	20	30	263
ML5	30	50	226
ML5	50	60	160
	60	—	149

（2）工艺方法

1）HAE 方法　该法是镁合金在碱性溶液中阳极化能够获得实际应用的方法中最有价值的一种。电解液的组成和工作条件。如表 8.11-16 所示。

在电解液中氟化钾和氢氧化铝的作用是促使镁合金能够在阳极化一经开始就迅速成膜，以保证化学活性甚高的镁基材不受溶液侵蚀。成膜的正常操作标志是，在阳极化开始阶段必须依靠电压的迅速增大才能维持规定的电流密度；反之，若电压不能提升，或提升后电流大幅度增大或降不下来，则表示电极（镁合金）表面并未成膜，而是发生局部的电化学溶解。后一现象，同时也是溶液中上述两种组分含量不足的表征。

锰酸钾是提高膜层硬度以及使膜层结构致密的主要组分，增大它在溶液中的含量还可以降低过程的终结电压。

HAE 方法得到的阳极化膜，经在冷水中充分冲洗后，需在由 100 g/L NH_4HF_2 + 20 g/L $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 溶液中，在室温下进行 1～2 min 的封闭处理，后者可以中和膜层中残留的碱液，使它能与漆膜结合良好。此外，也可提高膜的防护性能。

2）DOW17 方法　这是镁合金阳极化普遍采用的方法，推荐的溶液组成和工艺，如表 8.11-19。

表 8.11-19 镁合金阳极氧化溶液组成

溶液类型	溶液组成	直流	交流
溶液 A	氟化氢铵 NH_4HF_2	300 g/L	240 g/L
	重铬酸钠 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	100 g/L	100 g/L
	磷酸（85%）	86 g/L	86 g/L
溶液 B	氟化氢铵 NH_4HF_2	270 g/L	200 g/L
	磷酸氢二钠 Na_2HPO_4	100 g/L	100 g/L
	重铬酸钠 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	80 g/L	80 g/L

镁合金在上述溶液中的阳极化既可以用直流电也可以用交流电。后者设备简单，使用较为普遍，但阳极化所需时间约为直流电的两倍。电流密度为 0.5～5 A/dm^2，终结电压视所需膜的类型（见表 8.11-17）和合金的种类而定。当阳极化开始时，要使电压迅速升至 30 V，此后则以保持恒电流密度来逐渐提升电压。溶液的工作温度为 70～80℃。

阳极化膜如果不要求涂漆，则需在含量为 529 g/L 的水玻璃溶液中在 98～100℃的温度下进行 15 min 的封闭处理。

2.2 铜和铜合金的阳极氧化

铜和铜合金在氢氧化钠溶液中阳极化可以得到黑色的氧化铜膜层。膜薄而紧密，同基底金属结合良好。阳极化处理几乎不影响铜件原来的尺寸精度，所以作为防护装饰的方法之一广泛被应用于仪器仪表的制造上。

铜和铜合金在碱液中阳极化成膜，一般认为是电化学步骤和化学步骤相继串联进行的过程。在阳极化开始阶段，OH^- 在阳极上放电，析出的氧和铜作用使其表面形成氧化亚铜的薄膜。后者导致阳极钝化和电位的升高，于是发生二价铜的化学溶解，并在紧靠电极表面的溶液中生成铜酸钠 Na_2CuO_2，即 $Cu(OH)_2$ 在浓 NaOH 溶液中的溶解产物。这个中间产物经水解反应，便生成二次产物氧化铜。

$$Na_2CuO_2 + H_2O = CuO + 2NaOH$$

这样黑色膜层的形成被认为是氧化铜自电极-溶液界面的过饱和溶液中结晶析出的过程。即在生成 Na_2CuO_2 化合物之后，随后的过程就同用化学法自溶液中获得转化膜的过程完全一样了。铜在碱液中阳极化时，氢氧化钠的浓度、电流密度和温度对所形成膜层的厚度和结构的影响，都可以根据上述理论得到解释。例如，随着溶液中氢氧化钠的浓度和温度的提高，CuO 的溶解度将要增大（过饱和度降低），晶核数目因而减少，促使形成厚而疏松的膜。

Biestek 等人指出，上述理论过于简单化地看待和忽视了所假设生成的 $Cu(OH)_2$ 或 Na_2CuO_2 的物理化学性质。实际上氧化膜的形成，则应该是金属表面上直接发生阳极反应的结果：

$$2Cu + 2OH^- \longrightarrow Cu_2O + H_2O + 2e$$

$$Cu_2O + 2OH^- \longrightarrow 2CuO + H_2O + 2e$$

即铜在氢氧化钠溶液中阳极化的成膜，纯属电化学过程。其工艺方法如下。

铜和铜合金阳极化的电解液组成十分简单，仅含氢氧化钠单一成分。当温度和电流密度不变时，较高的氢氧化钠含量，能够产生较厚的膜，但阳极化时间要长，过高的浓度则生成粗粒的疏松的膜层。当氢氧化钠浓度偏低时，膜层变薄，且电流密度允许的范围亦变窄。后者带来的不良后果是使制件表面因电流分布不均而导致形成不均匀的膜层，即在电流密度较低的部位呈现厚的黑膜，而在电流局部集中的部位呈现微带红色的氧化物膜。因此能得到最佳的膜层的氢氧化钠的浓度范围应为 15%～20%。

电解液的温度一般为 80～90℃，有时可以高达沸点。较高的温度同提高氢氧化钠的浓度所起的作用相似，其优点在



于可以扩大电流密度的许用范围。低于 60℃的操作温度是不适当的，此时所得膜层中除含有氧化铜外还会含有氢氧化物，使膜层呈现微绿色。

允许用的电流密度范围同溶液的浓度和温度有关，合适的范围为 0.5～1.5 A/dm^2。阳极化所需时间为 20～30 min。为了缩短操作时间，可以在开始的 5 min 采用 2～5 A/dm^2 的电流密度，随后的 5 min 则把电流密度提高到 5～10 A/dm^2。但是，当溶液温度较低时，过高的电流密度将只能得到肉眼难以观察的较薄氧化物膜。

2.3 硅、锗、钽、锆、钛、锌和镉的阳极氧化

(1) 硅、锗的阳极化

硅的阳极化可以在硝酸或磷酸中，在 80～180 V 的电压下，或在含 0.4 g/L 硝酸钠的甲基乙酰胺溶液中在 560 V 的电压下进行。在非水溶液中可以制得无孔的氧化物。

锗的阳极化可以在 0.2 mol/l 硝酸钠的冰醋酸溶液中进行。此时可以得到二氧化锗为主要成分的厚氧化物膜。

(2) 钽的阳极化

钽可以在多种水溶液中阳极化，例如可用硫酸、硝酸或者硫化钠的水溶液作为电解液。所得到的五氧化二钽 Ta_2O_5 为非晶体或微晶体，它在这些电解液中当达到火花电压（电极表面出现闪光时的电压）可以被溶解。

钽的阳极化亦可采用非水溶液，所得到的膜层分为两层，第一层为直接在金属上生成的 Ta_2O_5，其性质与自水溶液中所得者相同；第二层的组成和结构目前尚未查明。

钽材阳极化主要用在电解电容器的制造上。应用烧结的钽板可以在较小的电容器尺寸下就能达到相当高的电容。

(3) 锆的阳极化

可以用做锆的阳极化电解液有：硫酸、硼酸、柠檬酸和硝酸的稀溶液或者低浓度的硼酸钠（或硼酸铵）以及碳酸钠（或碳酸钾）溶液。所得的膜由二氧化锆 ZrO_2 所组成，膜薄而无孔，它在大多数的电解液中只有在火花电压下才被溶解。

锆广泛用于核反应器中作为燃料零件的包套材料。

(4) 钛合金的阳极化

钛合金的阳极化已有不少专利报导，推荐的电解液有硫酸、有机酸、硝酸盐和苛性碱等多种溶液。钛合金在酸性、中性和碱性的电解液中均易通过阳极化来成膜。但是，膜的厚度大都局限于 100～200 nm 的范围。在这个厚度范围内，由于光的干涉使膜的表面呈现各种色彩，因有干涉膜之称。

目前正在开发研究的课题，是要获得工程应用上所需要的较厚阳极化膜。Manty 等人成功地获得了应用于航空发动机的生产上的方法，推荐的电解液组成如下：

磷酸三钠 100 g/L；磷酸 50 mL/L；氢氧化铵 70 mL/L；pH7.0～8.0。溶液的工作温度为 25～55℃，当温度低于 25℃时不能得到均匀的膜；温度高于上限则膜疏松多孔且硬度低。为使阳极化过程产生的热量尽快散发，可以采取搅拌措施。阳极化采用半波整流电源，当制件入槽接通电流时把电压迅速升至预定值，由于膜的形成，电流急剧下降。以后，过程需要依靠逐渐增高电压来使之继续进行。电压提高的速率由电流下降情况来决定。获得较厚的氧化膜的标志是电压必须升高到火花电压以上。低于这个电压时，钛合金表面上只形成干涉膜。在略高于火花电压的条件下，电流将不再下降并可维持恒定，这标志着较厚的氧化物在成长，直至表面上形成的均匀的膜层为止。

所得到的膜层，其组成大致为磷酸钛 $TiPO_4$，对于 Ti-6Al-4V 等大多数钛合金，在阳极化后形成的膜层，它们的抗磨性能和抗应力腐蚀开裂的性能都得到显著的改善，同较活泼金属接触所引起的电偶腐蚀也可以得到控制，同时基底金属的抗拉强度和疲劳强度则未受到任何影响。

钛合金具有化学稳定性好，比强度高，在温度高达 400～500℃的环境条件下仍能保持自身的强度等优良性能，已成为广泛应用于化学工业和航空航天工业中的新型结构材料。但是，钛合金在应用上存在的问题是对应力腐蚀开裂比较敏感，同其他材料接触容易产生电偶腐蚀，同时在中等和较高的负荷下易被擦伤。克服上述这些缺点改变钛合金的表面性质，施行钛合金的阳极氧化被认为是行之有效而简便的方法之一。

(5) 锌和镉的阳极氧化

锌及锌合金以及电镀锌层可以在氢氧化钠或重铬酸钾溶液里进行阳极氧化。

在 20 g/L NaOH 溶液里，于 40～45℃和 6～12 A/dm^2 下进行阳极氧化。对于 490Al-Zn 合金，处理 7～8 min，对于 Al7.5Cu2.5Zn 合金，处理 40～60 min。用铅作阴极，阴阳面积比应为 2∶1。NaOH 含量增加到 30～60 g/L 时，电解液的分散能力得到改善，在该溶液中，于 20℃下处理最佳时间为 12～15 min，得到黑色的膜层。

在 60 g/L 重铬酸钾溶液里，于 15～20℃和 5 A/dm^2 下，处理时间为 10 min。

钢上的锌镀层可以阳极氧化，溶液组成如下：重铬酸钾 150～250 g/L；硼酸 20～40 g/L；硫酸 4～7 mL/L。温度为 15～30℃，电流密度为 0.1～0.2 A/dm^2，得到绿色的膜。

镉可以在下列溶液里进行阳极氧化：

NaOH25 g；Na_2CO_3 50 g；H_2O 1000 mL。温度 15～25℃，电流密度 5 A/dm^2，时间 1～2 min，氧化膜是白色的。

2.4 钢的阳极氧化

钢可以在 NaOH 溶液里进行阳极氧化，所用的溶液比化学氧化稀。典型的溶液中含有 40% NaOH，在沸点温度（122℃）和电流密度 5～10 A/dm^2 下，处理 10～30 min。处理时使用钢阴极。

得到的膜是黑色的。较高的电流密度和较长的处理时间有利于形成厚的和孔隙较少的膜。而在过高的电流密度和温度下，则产生疏松和多孔的膜。工件预先经过抛光，可以降低膜的孔隙度。

编写：董首山（中国科学院金属所）



第12章 化学转化膜

工业上常用的金属绝大部分都可以在选定的介质中通过转化处理取得不同应用目的的化学转化膜，形成化学转化膜的方法有电化学法和化学法。电化学法通常称为阳极氧化法，而化学法通过所用处理介质的不同而有各种专用术语来称呼，详见表8.12-1。

表8.12-1 各种金属上的化学转化膜及其分类

受转化金属	转化膜类型				
	电化学方法（阳极氧化法）	化学处理方法			
		化学氧化	磷酸盐处理	铬酸盐处理	草酸盐处理
钢、铁	氧化物膜	氧化物膜	磷酸盐膜	铬酸盐膜	草酸盐膜
铜和铜合金	氧化物膜	氧化物膜	磷酸盐膜	铬酸盐膜	—
铝和铝合金	氧化物膜	氧化物膜	磷酸盐膜	铬酸盐膜	—
锌和锌合金	—	—	磷酸盐膜	铬酸盐膜	—
镁合金	氧化物膜	—	磷酸盐膜	铬酸盐膜	—
钛合金	氧化物膜	—	—	铬酸盐膜	—
锆、钽、锗	氧化物膜	—	—	—	—
镉	—	—	—	铬酸盐膜	—
铬	—	—	—	铬酸盐膜	—
锡	—	—	—	铬酸盐膜	—
银	—	—	—	铬酸盐膜	—

1 化学氧化法

随着表面处理技术的发展，金属化学氧化技术的使用日益广泛，有些国家的化学氧化工艺甚至已超过金属电镀和电化学氧化膜的规模。其主要原因是化学氧化具有许多优点：①化学氧化工艺的成本低，生产效率高，收效快，可以大批量连续化生产。②化学氧化不需要电源，不必考虑电流分散能力问题。③化学氧化工艺稳定，操作方便，设备简单，溶液容易分析、维护。④化学氧化工艺使用范围广，在钢铁、铝、铜、银、锌、锡、镉以及它们的合金和镀层上都可进行化学氧化并可以得到很多种颜色。此外，化学氧化处理在某些功能性应用领域也得到了令人满意的效果。

1.1 钢铁的化学氧化（钢铁发蓝）

钢铁的氧化处理又称发蓝，氧化后零件表面上生成一薄层氧化膜，膜层的厚度约为0.5～1.5 μm，氧化处理时不析氢，故不会产生氢脆。由于氧化膜很薄，对零件尺寸和精度无显著影响。氧化膜的主要组成是Fe_3O_4，即磁性氧化铁。钢铁件经氧化处理后，虽然能提高耐蚀性但防护性能很差，需要用肥皂液、油或钝化液处理后，才能提高氧化膜的耐蚀性和润滑性能。

钢铁氧化处理广泛用于机械零件、电子设备、精密光学仪器、弹簧和兵器等防护装饰方面，但使用过程中应定期维护。

（1）钢铁化学氧化基本原理

钢的化学氧化是使其表面生成十分稳定的磁性氧化铁（Fe_3O_4）膜层。这种膜可以用570℃的过热蒸汽与钢的表面作用来获得。但目前更多采用的方法是在含氧化剂（例如硝酸钠或亚硝酸钠）的浓碱溶液中在接近于沸点的温度下来实现化学转化。

（2）膜的性质

钢上氧化膜是由亚铁-高铁氧化物Fe_3O_4组成，其中部分地可能为它的水合物。膜的结构、色泽和防护性能取决于它的厚度。十分薄的膜（2～4 nm）并不改变钢表面的外观，同时也不具有防护作用。厚度大于2.5 μm的膜则无光泽且呈黑色或灰黑色，其结构疏松，抗磨性差。较合适厚度为0.6～0.8 μm，呈现黑色或蓝黑色且带有光泽的致密膜层。钢材的化学组成对所得膜层的外观和结构也有明显的影响。合金钢和低碳钢一般难以得到带光泽的深黑或蓝黑色膜，且膜内易夹有红色的氧化铁，俗称挂灰。

影响膜层厚度的主要因素是溶液中苛性碱浓度和温度。由于氧化实际上是在溶液的沸点或接近于沸点的温度下进行的，而溶液的浓度与沸点又存在着对应关系，所以这两个因素的影响其实是统一的。

溶液中氧化剂的浓度对膜层厚度也有一定的影响。随着氧化剂浓度的提高，膜的厚度降低，但浓度提高到某一极限后，这种影响就几乎不明显出现了。

钢上氧化膜的耐蚀性是比较低的，因此钢制件经氧化之后，必须进行后处理，如采用皂化、钝化或浸油等，这样就能提高膜的耐蚀性。浸过油的膜其抗盐雾腐蚀的能力可以从几个小时提高到24～150 h。

（3）钢铁化学氧化溶液和工艺条件

钢铁化学氧化常用的碱性溶液成分和工艺条件，见表8.12-2。

表8.12-2 碱性学化氧化溶液成分和工艺条件

成分和工艺条件	1	2	3	4	
				第一槽	第二槽
氢氧化钠（NaOH）/$g\cdot L^{-1}$	600～700	600～700	550～650	550～650	750～850
亚硝酸钠（$NaNO_2$）/$g\cdot L^{-1}$	200～250	55～65	150～200	100～150	150～200
磷酸三钠（Na_3PO_4）/$g\cdot L^{-1}$		20～30			
重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）/$g\cdot L^{-1}$	25～35				
温度/℃	130～137	130～137	135～145	130～135	140～150
时间/min	15	60～90	60～90	10～20	40～50

注：1号溶液含有重铬酸盐，氧化处理速度较快。氧化膜致密，但光亮性稍差。
2号溶液含有磷酸三钠，当溶液中铁含量增多时，有利于提高氧化膜的性能。
3号溶液为一般通用，膜层美观光亮。
4号溶液为双槽氧化法，从第1槽氧化取出后不可经清洗，直接进入第二槽氧化，可获得防护性能较好的蓝黑色光亮氧化膜，厚度为1.5～2.5 μm。



(4) 工艺控制的诸因素

1) 溶液成分的影响

① 提高溶液中 NaOH 的浓度，容易出现氧化膜红色挂灰、疏松和多孔的缺陷。当 NaOH 浓度超过 1100 g/L 时，则氧化膜被溶解。若 NaOH 浓度太低时，则氧化膜易发花且较薄，防护性差。

② 提高溶液中 $NaNO_2$（氧化剂）的浓度，可加快氧化速度，膜层致密牢固。若 $NaNO_2$ 浓度太低时，则氧化膜厚，而且疏松。

③ 氧化溶液中需含有一定量的铁，一般控制在 0.5～2 g/L，使膜层致密，结合力好；但当铁含量过高时，会影响氧化速度，且氧化膜易出现红色挂灰。

2) 氧化温度、时间与钢材碳含量的关系，见表 8.12-3。一般碳含量高的钢材可用较低的浓度和温度，同时减少氧化时间。

3) 工艺流程　有机溶剂脱脂→化学脱脂→热水洗→流动冷水洗→酸洗（工业盐酸）→流动冷水洗→化学氧化→回收槽浸洗→流动冷水洗→钝化处理（3%～5%肥皂液，温度 80～90℃，3～5 min 或 0.2%铬酐 + 0.1%磷酸，温度 60～70℃，0.5～1 min）→热水清洗（70～100℃）→干燥（热风吹干或室温干燥）→检验→浸油［在全损耗系统用油（机油）、锭子油或变压器油中浸 3～5 min，温度 105～110℃］。

表 8.12-3　氧化温度、时间和钢材碳含量的关系

钢材的碳含量（质量分数）/%	氧化溶液温度/℃	氧化时间/min
0.7 以上	135～138	15～20
0.4～0.7	138～142	20～40
0.1～0.4	142～145	35～60
合金钢	140～145	50～60
高速钢	135～138	30～40

4) 不合格氧化膜的退除　不合格的氧化膜经有机溶剂除油和化学除油、清洗干净后，在 100～150 g/L HCl 或 H_2SO_4 溶液中浸蚀数秒至数十秒钟即可退除。

5) 钢铁化学氧化常见故障及消除方法见表 8.12-4。

表 8.12-4　钢铁化学氧化常见故障及消除方法

故障现象	产生原因及消除方法
氧化膜有红色挂灰	1) NaOH 含量过高，降低 NaOH 浓度 2) 温度过高，降低温度 3) 溶液中铁含量过多，稀释溶液使沸点降至 120℃左右，部分铁酸钠水解成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，除去沉淀物，然后加热浓缩，使沸点上升至工艺条件，亦可加入甘油，捞去浮渣
氧化膜色泽不匀、发花	1) 氧化时间不足 2) NaOH 含量低，补充 NaOH，将溶液沸点提高 3) 脱脂不彻底，加强前处理
氧化膜附着力差	$NaNO_2$ 含量低，补充 $NaNO_2$
氧化膜色很浅，甚至不生成氧化膜	溶液太稀，补充各组分或蒸发水分，提高沸腾温度
局部不生成氧化膜或局部氧化膜脱落	1) 零件互相紧密接触，氧化时要经常翻动零件 2) 氧化前脱脂不彻底，加强前处理及清洗
零件上呈黄绿色挂霜	1) 氧化液温度过高，补充水分，降低溶液沸腾温度 2) $NaNO_2$ 含量过高，调整 $NaNO_2$ 含量
零件氧化后在肥皂液处理时，氧化膜出现白色斑点	肥皂液水质硬，带腐蚀性，或氧化后清洗不净；更换肥皂液，加强氧化后清洗
零件存放期间出现白色挂霜	氧化后清洗不彻底，加强清洗工作

1.2　钢铁化学发黑新工艺

(1) 氧化发黑的改进

在常规的碱性发黑液中，添加氧化剂硝酸锌或强氧化剂高锰酸钾可形成致密的黑膜，对提高发黑速度与降低发黑温度大有好处。比较短的时间就能达到常规碱性发黑膜的质量。

(2) 钢铁常温发黑工艺

常温发黑法与传统的碱性发黑法相比，具有效率高、能耗小、成本低、污染少和劳动条件好等优点，目前已在生产上开始应用，国外有一些专利报道，国内也有一些单位在研究和开发应用，目前在国内已有数十家在生产和推广应用。其缺点是槽液寿命短不太稳定，膜层附着力稍差，有待进一步改进提高。

(3) 钢铁常温发黑工艺流程

脱脂→清水洗→漂洗→酸洗除锈→水洗→常温发黑→水洗→浸脱水防锈油。

1) 脱脂　按一般钢铁工件化学脱脂工艺进行。

2) 酸洗　对厚氧化皮工件用热 H_2SO_4 180～250 g/L 除氧化皮，一般轻锈用体积比为 1:1 HCl 溶液除锈。

3) 发黑　时间依表面成膜情况而定，发黑时要上下抖动，取出后用水冲洗、漂洗干净。

4) 封闭　工件冲洗后浸入 4214 或 TS－5 脱水防锈油中 3～5 min，上下抖动数次，取出后自然放置 24 h 再使用。

钢铁常温化学发黑溶液组成及工艺条件见表 8.12-5。

(4) 发黑中常见的缺陷、产生原因及排除方法（表 8.12-6)。

表 8.12-5 常温化学发黑液配方及工艺条件

配方及工艺条件	配方编号 1	2	3
磷酸二氢钾 KH_2PO_4	3 g/L		
硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	2 g/L	4g/L	2～2.5 g/L
二氧化硒 SeO_2	4 g/L	4 g/L	2.5～3.0 g/L
氯化镍 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	2 g/L		
硝酸镍 $Ni(NO_3)_2$			
柠檬酸钾 $K_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	2 g/L		
酒石酸钾钠 $KNaC_4H_4O_6$	2 g/L		
硫酸镍 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$		1 g/L	
磷酸二氢锌 $Zn(H_2PO_4)_2$		2 g/L	
DPE－Ⅱ添加剂		1～2 mL/L	
对苯二酚			1 g/L 1.2 g/L
硼酸 H_3BO_3		4 g/L	
硝酸 HNO_3			1.5～2 mL/L
氯化钠 NaCl			0.8～1.0 g/L
温度/℃	常温	常温	常温
pH 值	2～2.5	2.5～3.5	1～2
时间/min	3～5	2～4	8～10

表 8.12-6 常温氧化发黑中常见缺陷产生原因及排除方法

缺陷特征	产生原因	排除方法
发黑膜层不均匀	1）工件脱脂不干净 2）清洗不彻底 3）工件重叠在一起	1）加强脱脂，加大水冲洗 2）脱脂后用热水洗，再用冷水洗 3）抖动工件，从夹具上解决
工件表面疏松结合力不牢固	1）发黑时间过长或过短 2）硒酸含量过高 3）零件表面有残余物	1）严格工艺，适当控制时间 2）调整溶液，降低含量 3）加强发黑前处理
发黑膜色浅	1）发黑时间太短 2）溶液中成分不足	1）延长发黑时间 2）调整或更换溶液
光泽性差有锈斑	1）脱水油中水分太多 2）零件脱水时间短	1）排除水分，检查脱水油或更换 2）延长脱水时间
牢固性比碱性发蓝差	1）发黑作用不完全 2）工件氧化层未除尽	1）发黑后放置一天再使用 2）加强发黑前处理
发黑膜发花	1）工件表面处理不彻底 2）发黑时间不够	1）加强表面处理工作 2）增加处理时间
不合格品返修		可用 10%稀硝酸去除发黑膜后，重新进行发黑处理

（5）钢铁化学发黑剂与碱性发黑处理工件后，其耐蚀性能对比试验结果列于表 8.12-7。

表 8.12-7 钢铁化学发黑剂与碱性发黑处理工件后的耐蚀性能对比结果

项目	结果	类别 发黑剂处理工件	碱性煮黑处理工件	试验工件名称与材质
3%硫酸铜滴定	30 s	耐	耐	35 钢 M16 螺母 12×75 螺杆
	60 s	耐	不耐	
	最长时间	33 min	40 s	
3%氯化钠浸渍	浸 10 min 放 2 h	耐	不耐	35 钢 M16 螺母 12×75 螺杆
	浸 10 min 放 2 h	耐	不耐	
	最长	2.5 h		
5%草酸滴定	3 min	耐	耐	35 钢 12×75 螺杆 M12 螺母
	最长	1 h	17 min	
5%NaCl 盐水 35℃ 连续喷雾	2 h	耐	不耐	35 钢内，外六角螺杆 35CrMo 链板 HT200 试棒
	3 h	耐	不耐	

1.3 铝和铝合金的化学氧化

铝及铝合金的化学氧化处理，按其溶液的性质，可分为碱性和酸性溶液氧化处理两类；按其膜层的性质则可分为氧化物膜层、磷酸盐膜层、铬酸盐膜以及铬酸磷酸盐膜等。

化学氧化是在一定温度下，使铝及其合金表面与溶液中氧化剂发生反应而生成氧化膜。

（1）铝及其合金化学氧化基本原理

关于铝及其合金的化学氧化，曾经提出并已获得实际应用的方法有许多种。虽然方法多种，其所用溶液的组成几乎都是以碳酸钠作为基本成分，另外添加碱金属的铬酸盐、硅酸盐、磷酸盐等。

（2）铝及其合金化学氧化膜的性质

在铝及其合金上用化学氧化方法获得的转化膜，其组成主要是铝的水合氧化物，呈 AlOOH（或 $Al_2O_3 \cdot H_2O$）形式的晶体结构。在成膜溶液温度较高的情形下，也可能以 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 的晶体结构形式存在。随着化学氧化溶液中所添加的缓蚀剂种类不同，在转化膜的组成中还可能含有别的化合物。对于采用 Na_2CO_3-Na_2CrO_4 类型溶液的情形，所得的转化膜大致上由 75%的 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 和 25%的 $Cr_2O_3 \cdot H_2O$ 所组成。



用化学氧化方法得到的膜层厚度，取决于氧化条件和铝材的化学组成。提高温度可以得到较厚的膜；增大溶液中碳酸盐的含量（pH 增大），即使在温度较低的情况下，也可以取得较厚的膜。

铝材上化学氧化膜的色泽也同合金的组成有关。用 MBV 方法在纯铝上得到的膜是光亮和微带灰色的。对于 Al-Mg 合金，当镁含量在 3% 以上时，其含量愈高则膜的色调愈浅，直至成为无色透明的膜。在铜含量高的铝合金上，膜呈暗灰或灰黑的色泽；而在硅含量高的铝合金上则膜的色泽是深灰色的，并覆有粉状沉积物。

(3) 铝及其合金化学氧化膜的处理方法

目前广泛使用的铝及其合金的化学氧化膜的处理方法有 BV 法、MBV 法、EW 法、Pylumin 法、Jirotka 法、Pacz 法、Alrok 法、Alocdine 及 Alocrom 法等。尽管方法很多，但各种方法都互有关连。按溶液的组成可分为：

1) 以碳酸钠为主体；
2) 以铬酸或重铬酸盐为主体；
3) 以氟化物为主体；
4) 以磷酸为主体。

表 8.12-8 列出了主要的化学氧化处理法及处理条件。

同阳极氧化一样，化学氧化处理在氧化处理之前，也要进行脱脂和洗净等前处理。常采用的工序为：脱脂→水洗→中和→水洗。实例如表 8.12-9 所列。

表 8.12-8　铝及其合金化学氧化膜处理法及处理条件

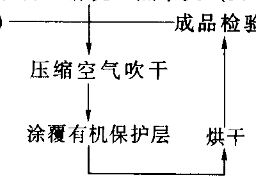
方　法	溶液组成	处理条件		特　　性
		温度/℃	时间/min	
BV 法	K_2CO_3　25 g，$NaHCO_3$　25 g，$K_2Cr_2O_7$　10 g，水　1 L	煮沸	30	灰白色～深灰色
MBV 法	Ma_2CO_3　2%～5%，Na_2CrO_4　0.5%～2.5%	90～100	3～5	灰色多孔膜，1 L 可处理 3～3.3 m^2
E.W. 法	Na_2CO_3　51.3 g，Na_2CrO_4　15.4 g，硅酸钠（干）0.07～1.1 g，H_2O　1L	90～95	5～10	无色透明膜 耐蚀性好
Alrok 法	Na_2CO_3　0.5%～2.6%，$K_2Cr_2O_7$　0.1%～1%	65	20	用作涂漆底层 可着色
Pylumin 法	Na_2CO_3　5.0%，Na_2CrO_4　1.7%，碱性碳酸铬　0.5%，H_2O　92.8%	煮沸	3～5	适用于含 Cu、Zn 的 2024，2075 合金，灰色，作涂漆底层
Alocrom 法（磷酸铬酸法）	PO_4^{3-}　20～100 g，F^-　2.0～6.0 g，CrO_3　6.0～20 g，H_2O　1 L	—	—	青绿色
Cromin 法（克罗米法）	CrO_3　3.5～4.0 g，$Na_2Cr_2O_7$　3.0～3.5 g，NaF　0.8 g，H_2O　1 L	30	0.5～5	黄金色

表 8.12-9　铝及其合金化学氧化的脱脂处理

方法	脱　脂　液	温度/℃	时间/s	中和、水洗
苛性钠	NaOH　5%～20%	40～80	15～60	10%～50% HNO_3 溶液中和、水洗
碱性盐	Na_2CO_3 10%；Na_2SiF_4 2%；$NaOH_2$% 或 Na_2CO_3 5%；Na_3PO_4 15%	20～80	适当	水洗

(4) 工艺流程

铝制件→机械抛光→化学脱脂及腐蚀→清洗→中和→清洗→化学氧化→清洗→热水烫（50℃）→压缩空气吹干→烘烤（70℃）————成品检验。



(5) 各种因素的影响（以磷酸盐－铬酸盐氧化为例）

1) 磷酸　成膜的主要成分，含量低于 50 mL/L 或大于 80 mL/L，膜层薄，抗蚀能力较低。

2) 铬酸酐　溶液中的氧化剂，是促使氧化膜形成的必要成分。如不含铬酸酐，溶液的腐蚀性加强，很难形成膜层；当含量超过 30 g/L 时，膜层变坏。

3) 氟化氢铵　溶液中的活化剂，与磷酸、铬酸共同作用，能生成致密的氧化膜层，含量低于 1.5 g/L 时，不能生成膜层；含量达到 3 g/L 时，获得的膜层抗蚀性能最佳；过高，则氧化膜疏松。

4) 硼酸　硼酸控制溶液的氧化反应速度和改善膜层的外观，使膜层致密。

5) 温度　温度低于 20℃，形成膜层薄，抗蚀能力差；高于 40℃，膜层疏松。

6) 时间　氧化时间可根据溶液的氧化能力和温度来确定，温度低，氧化能力弱时，可适当延长氧化时间；温度高，氧化能力强时，可适当缩短氧化时间。

7) 化学氧化常见故障及处理方法，见表 8.12-10。

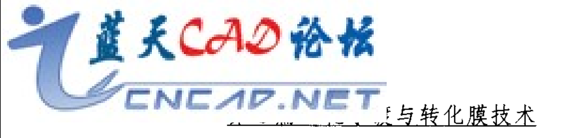


表 8.12-10 铝及其合金化学氧化常见故障及处理方法

故障现象	原因及处理方法
由 LF_2，LF_{21} 材料制成的铝制件，氧化后有亮点或长条纹，不生成氧化膜	1）表面有油污 2）长条纹是合金表面不均匀，用细砂纸打磨后重新氧化
没有氧化膜或氧化膜薄	1）表面前处理不好 2）硼酸含量高
膜层疏松	1）氟化物含量过高 2）硼酸含量低 3）磷酸含量高
合金铝铸件表面有挂灰，氧化膜质量不好	出光不彻底，用硝酸加氢氟酸进行表面出光

1.4 铜和铜合金的化学氧化

（1）基本原理

铜和铜合金在含有氧化剂的苛性碱溶液中进行化学氧化可以得到具有装饰外观和一定防护性能的氧化铜膜层。

关于铜在上述类型的溶液中化学氧化的过程机理，存在着不同观点。

虽然在形成氧化膜的细节上存在着不同的见解，但过程的进行总是包含着金属的溶解，中间产物的生成，以及氧化物的结晶（对结晶的方式，看法可能不一致）三个步骤，这是比较明确的。

（2）膜的性质

铜上氧化膜主要由氧化铜（CuO）组成，可能或多或少伴有氧化亚铜（Cu_2O），这主要取决于溶液的类型、氧化剂的浓度和工艺操作条件。

对于以氧化铜为主的膜，色泽从棕色到黑色；而当膜的组成中氧化亚铜含量较高时，其颜色可以是黄、橙、红或紫色及至棕色。在仪器仪表和日用品等制造业中，一般要求铜件上的膜呈黑色的装饰外观。虽然铜上氧化膜也稍微改善金属表面的防护性能，但它是属于装饰性类型的，膜的厚度不超过 2 μm，而在厚度低于 1.2 μm 时，耐蚀性能最好。

铜用化学氧化方法得到的膜，其厚度取决于溶液中各组分的浓度和工作温度。

（3）工艺方法

首先将化学氧化的铜和铜合金的工件，应预先除去油污和腐蚀产物，然后在下列溶液中进行化学氧化。

铜及其合金的化学氧化可以用如下组成的溶液：NaOH45～50 g/L，$K_2S_2O_8$5～20 g/L。

处理的工作温度为 60～65℃，处理时间为 5 min。对于纯铜的化学氧化，过硫酸钾的最佳含量为 10～12 g/L。该氧化剂在工作条件下十分不稳定，大部分会分解而释放出氧气。因此，受处理制件在工作时必须随时予以抖动，以免气泡逗留在制件表面上阻障氧化膜的生成。过硫酸钾的稳定性取决于苛性钠的浓度和工作温度。在 5% NaOH 溶液中，过硫酸钾在 50℃的温度下，不会随时间发生明显的含量变化，当温度升高到 65℃时，在 5 h 后便大约有含量的一半被分解；若温度继续升高到 80℃，则在 3 h 后其在溶液中的含量只剩下原始含量的 1.5%。槽液中积聚的氧化铜悬浮物亦会加速氧化剂的自发分解。因此要定期地在静置沉降后用倾斜法将其除去。

当铜含量在 85% 以上的铜合金可以和纯铜一样的工艺条件下进行化学氧化。但对含 Zn 量为 30%～40% 的黄铜，溶液中的过硫酸钾含量要低，一般为 7.5 g/L，在 60～65℃的温度下处理时间要 20 min。其特征是当氧化膜达到特定的厚度时制件表面上会突然冒出氧气泡。

氧化过的样品先后在冷水和热水洗涤之后，要在压缩空气或 110～120℃的烘箱中干燥，并进行浸油。

2 磷酸盐处理

2.1 磷化膜形成的基本原理

金属的磷酸盐处理由于所用溶液的不同，可以在化学组成和结构上形成两种都不相同的磷酸盐膜：化学转化型和假转化型的磷酸盐膜。前者是由于金属表面自身转化的产物，通常由 $FePO_4$ 和 Fe_2O_3 所组成，后者主要是存在于溶液中的重金属磷酸二氢盐的水解产物，由 $Me_3(PO_4)_2$ 和 $MeHPO_4$（Me 为二价重金属 Mn、Zn、Ca 等）晶体所组成。因此，这两种不同类型的磷酸盐膜应该各具其自身特有的成膜历程。

通常情况下，正磷酸盐在稀水溶液中按下式进行电离：

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_1 = 7.5\times10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \quad K_2 = 6.2\times10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \quad K_3 = 4.7\times10^{-13}$$

众所周知，一代磷酸盐的任何金属盐均为水溶性，而二代、三代磷酸盐则为不溶性（碱金属及铵盐除外）。在一定浓度和温度条件下，一代磷酸盐呈现如下的电离平衡：

$$Me(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons MeHPO_4 + H_3PO_4$$

$$3MeHPO_4 \rightleftharpoons Me_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$$

$$3Me(H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons Me_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4$$

实验证明：锌盐几乎全部电离成正磷酸盐，锰盐主要电离成磷酸-氢盐，而钙、镁等盐仅显示微弱电离。

在金属表面上生成的结晶状磷化膜，取决于铁、锰、锌磷酸盐的溶解度特性。一般这些金属的伯磷酸盐能溶于水，仲磷酸盐不溶于水或不稳定，叔磷酸盐则不溶于水。

2.2 磷化膜的性质

（1）组成与结构

1）转化型磷酸盐膜　转化型磷酸盐膜是在碱金属的磷酸盐中形成的，在膜的组成中不含有磷酸盐水解的结晶产物。

转化型磷酸盐膜的孔隙率高，可达表面积的 2%。由于多孔结构与薄膜这一特点相结合，使这类磷酸盐膜非常适合于作为漆膜的底层，同时特别适合于漆膜还要经受机械变形的场合。这类转化膜的防护性能并不比常用的磷酸锌膜差。

转化型磷酸盐膜具有憎水的性质，使漆膜变脆的倾向大为减小，这是它优越于结晶型磷酸盐膜的一个方面。

2）假转化型磷酸盐膜　被处理的金属自含重金属的磷酸二氢盐和含有游离磷酸的溶液中获得的膜，主要由水解产物（重金属的磷酸盐主体）所组成。近期研究证明，在晶体的假转化膜底下，还存在着极薄的钝化膜，它是在金属进行处理的最初几秒钟内形成的，它的组成和结构类似于上述转化型磷酸盐膜，此外它还有可能含有亚铁的氧化物或磷酸盐。

假转化型重金属磷酸盐膜，其化学组成如表 8.12-11 所示，它主要取决于处理时采用的溶液。

（2）膜的物理性质

1）膜厚与膜重　磷酸盐膜的厚度和单位面积上的重量，视所用处理溶液的组成、工作温度、处理时间和工艺方法（浸渍法、喷液法）的不同，可以在相当大的范围内变化，膜厚可以从 1～50 μm。膜厚和膜重有一定的对应关系，对于大多数磷酸盐膜，其膜重（g/m^2）/膜厚（μm）比值为 1.5～3.5；对于轻膜和中等膜其比值则为 1.5～2。

磷酸盐膜的厚度（或膜重）对它的基底金属结合力和防护性能都有直接影响。通常，愈厚的膜，同基底金属结合力



愈差，但防护性能一般较好。但是，是否膜较厚就可以对基底金属达到最好的防护效果，这是值得进一步探讨的。经验证明，作为涂装底层并与漆膜一起组成防护体系时，厚的磷酸盐膜不一定能达到好的防护效果。所以，从改善磷酸盐膜的组成与结构出发，使膜层在较低的厚度下具有良好的防护性能，已引起普遍的重视。

表 8.12-11 不同处理溶液中形成磷酸盐膜的化学组成

处理溶液	各种受处理金属上的磷酸盐膜		
	钢	锌	铝
磷酸二氢锌	$Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O$（单斜晶体） $Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$(斜方晶体) $Fe_5H_2(PO_4)_4\cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$(斜方晶体)	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$ $ZnHPO_4\cdot nH_2O$ $(n=1\sim 3)$
磷酸二氢锌/磷酸二氢钙	$Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O$（单斜晶体） $Zn_2Ca(PO_4)_2\cdot 7H_2O$（斜方晶体） $Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$（斜方晶体）	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$(斜方晶体) $Zn_2Ca(PO_4)_2\cdot 7H_2O$(斜方晶体)	
磷酸二氢钙	$Ca_3(PO_4)_2$ $CaHPO_4$		
磷酸二氢锰	$(MnFe)_5H_2(PO_4)_4\cdot 4H_2O$	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$(斜方晶体) $Mn_5H_2(PO_4)_4\cdot 4H_2O$(单斜晶体)	

因膜层厚度（或膜重）同其性能之间存在着密切的联系，所以根据用途的不同来选择适当的厚度是应用磷酸盐处理工艺所必须具备的基本知识。在磷酸锌溶液中，添加多磷酸盐和一定的有机酸能够减少膜重。常用的有酒石酸钾钠和三聚磷酸盐，而酒石酸盐比三聚磷酸盐具有宽得多的有效浓度范围，并且相当稳定。

2）膜的孔隙率　Machu 发现，磷酸盐膜的自由空隙面积为 0.1%～0.5%。

3）磷化膜的热稳定性　组成磷酸盐膜的各个组分大都是水合物的晶体。当膜层受热时，如果性质上发生的变化，则主要是晶体脱水所导致的结果。

当磷酸盐膜经受除氢的热处理和当随后进行涂漆烘干时，应该注意加热温度的控制。除氢的温度应该控制在较低的极限，例如可在 99～106℃的温度下烘焙 8 h。但对于涂漆后的烘干，加热温度允许较高，因为漆膜可以作为磷酸盐膜失水和被空气氧化（亚铁的氧化）的阻挡层。实验表明，漆膜在 190℃的温度下烘焙 1.5 h，对磷酸锌膜的质量不发生明显的影响。

4）磷化膜的电绝缘性　厚 10 μm 的磷酸盐膜，其电阻约为 5×10^7 Ω，因此是十分不良的电导体。如果磷酸盐膜再经浸油或覆以漆膜，则其绝缘性能将会更高。

5）磷酸盐膜的吸收性质　磷酸盐膜对油类和皂类物质具有良好的吸收能力。这一性质不但可使膜的防护性能有所提高，而且使它得以用于某些特殊的场合，如冷变形加工。

磷酸盐膜的吸收能力同膜的晶粒粗细和脱水程度也有一定的关系。通常，无论是对皂类物质还是对油类物质，较粗的晶粒和脱去部分水分子的磷酸盐膜，其吸收能力较好。

(3) 膜防护性能

1）磷酸盐膜及其复合层防护系统　就磷酸盐膜本身而言，它的耐蚀性是不高的，当用 3% NaCl 溶液进行盐雾试验时，仅经历几个小时膜的表面就会出现腐蚀的锈迹。在酸和碱的溶液中，磷酸盐膜容易被溶解；甚至在弱酸和弱碱溶液中都可以引起膜的显著变化 。

磷酸盐膜与其他涂膜（油类或漆类）组成的复合涂层对基底金属却具有十分良好的防护作用。

① 单一的磷酸盐膜和单独的漆膜（或矿物油膜）对钢都没有足够的防护作用；当二者组合成复合涂层时，其防护性能可以大大提高，而且提高的程度远超过它们各自防护数据的简单加和。可见，即使磷酸盐膜本身的耐蚀性不高，但作为其他涂膜的底层却起着十分良好的防护效果。

② 当采用油类涂膜时，要以磷酸盐的重膜（厚膜）作为底层才能有足够的防护性能。

③ 由磷酸盐膜和漆膜组成的防护系统，只需用磷酸盐轻膜（2～5 g/m²）作为漆膜的底层便具有良好的防护作用。底层较厚（中等膜或重膜），防护性能更好，但同漆膜的结合力较差。如前所述，改善轻膜的质量是这种复合防防系统的发展途径。

2）影响膜防护性质的因素　覆有磷酸盐膜的金属，在腐蚀过程，磷酸盐膜成为腐蚀原电池的阴极。

带膜金属的耐蚀性，应取决于膜的组成与结构（晶粒粗细、孔隙率等)。后者与受处理金属的表面状态，磷酸盐膜的类型及其形成条件等因素有关。

2.3 各种金属的磷酸盐处理

(1) 钢铁磷酸盐处理

钢铁在某些酸式磷酸盐（如锌、锰、钙、铁等）为主的溶液中处理，使其表面上沉积，形成一层不溶于水的结晶型磷酸盐转化膜的过程称为钢铁的磷化。

1）工艺分类和用途　当钢铁进行磷酸盐处理时，视溶液组成、工作温度、搅拌状况（包括喷液法）和处理时间等成膜条件的不同，可以得到膜重从 0.1～45 g/m²（甚至更高）的膜层。通常按膜重的大小把磷酸盐膜分成若干等级，见表 8.12-12。

磷酸盐膜也常按其化学组分来分类，见表 8.12-13。

磷酸盐膜的用途及其类型与厚度选择见表 8.12-14。

表 8.12-12 磷化膜按重量及用途分类

分类	膜重/$g\cdot cm^{-2}$	膜 的 组 成	用　途
次轻量级	0.2～1.0	主要由磷酸铁、磷酸钙或其他金属的磷酸盐所组成	用作较大形变钢铁工件的涂装底层
轻量级	1.1～4.5	主要由磷酸锌（或）其他金属的磷酸盐所组成	用作涂装底层
次重量级	4.6～7.5	主要由磷酸锌（或）其他金属的磷酸盐所组成	可用作基本不发生形变钢铁工件的涂装底层
重量级	>7.5	主要由磷酸锌、磷酸锰（或）其他金属的磷酸盐所组成	不作涂装底层，防护用

表 8.12-13 磷化膜分类、缩写符号及有关特征

分类	缩写符号	磷化槽液主成分	磷化膜主要组成	膜层外观	膜重/$g\cdot m^{-2}$
锌系	ZnPh	Zn^{2+}，PO_4^{3-}	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	浅灰至深灰结晶状	1～40
	ZnCaPh	Zn^{2+}，Ca^{2+}，PO_4^{3-}	$Zn_2Ca(PO_4)_2\cdot 2H_2O$ $Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	浅灰至深灰细结晶状	1～15
	ZnMnPh		$Zn_2FeMn(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	灰至深灰结晶状	1～40
锰系	MnPh	Mn^{2+}，PO_4^{3-}	$Mn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O$	灰至深灰结晶状	1～40
铁系	Fe Ph	Fe^{2+}，PO_4^{3-}	$Fe_3(PO_4)_2\cdot 8H_2O$	深灰结晶状	5～20
	FePh①	Me^{2+}②，PO_4^{3-}	被处理金属的磷酸盐及氧化物(铁基体)		0.1～1.5

① 当基体为钢铁时的缩写符号，基体为其他金属时，缩写符号由供需双方协商决定。
② Me 表示碱金属离子或 NH_4^+。

表 8.12-14 钢铁磷酸盐膜的用途及其类型与厚度选择

系 统	使 用 条 件	膜重/$g\cdot m^{-2}$	膜 的 类 型
钢-磷酸盐膜-矿物油	一般腐蚀环境下的防护	30～40	$(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4\cdot 4H_2O$ 或 $Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$
钢-磷酸盐膜-漆膜	恶劣腐蚀环境下的防护	5～10	$Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O+Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$
	一般腐蚀环境下的防护	1～5	$Zn_2Fe(PO_4)_2\cdot 4H_2O+Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$
	一般腐蚀环境下的防护	0.1～1	化学转化型磷酸盐膜
	电泳涂漆底层	2～4	$Zn_2Ca(PO_4)_2\cdot 7H_2O+Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$
	涂漆后成型加工的钢件防护	1～6 (平均 3～5)	在添加多磷酸盐的磷酸二氢锌溶液中形成的膜
钢-磷酸盐膜（皂类润滑剂）	拉管变形加工	4～10	$Zn_2Ca(PO_4)_2\cdot 7H_2O$ 或 $Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$
	拉丝变形加工	5～15	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$
	冷挤压	2～7	$Zn_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$

① 耐蚀和防护用磷化膜。用于钢铁件耐蚀防护处理，磷化膜类型可选用锌系或锰系，磷化膜单位面积重量为10～40 g/m²，磷化后涂防锈油、防锈脂、防锈蜡等。涂装底层用磷化膜在于增强漆膜与钢铁工件的附着力及防护性，提高钢铁工件的涂装质量，磷化膜可选用锌系或锌钙系。磷化膜重量为 0.2～1.0 g/m²，用作较大型形变钢铁工件的涂装底层。磷化膜重量 1～5 g/m²，用作一般钢铁工件的涂装底层。磷化膜重量 5～10 g/m²，用作不发生形变钢铁工件的涂装底层。

② 冷加工润滑用磷化膜。采用锌系磷化膜有助于冷加工成型，单位面积上膜层重量依使用目的而定。例如，用于钢丝、焊接钢管的拉拔，磷化膜重量为 3～15 g/m²；精度钢管拉拔，磷化膜重量为 4～10 g/m²；钢铁工件冷挤压成型，磷化膜重量为 >10 g/m²；非减壁深冲成型，磷化膜重量为 1～5 g/m²；减壁深冲成型，磷化膜重量为 4～16 g/m²。

③ 减摩用磷化膜　两个滑动表面除了使用较好的润滑剂（如二硫化钼）外，磷化膜也能起润滑作用，降低摩擦因数。一般优先选用锰系磷化膜，也可用锌系磷化膜，对具有较小的动配合间隙工件，磷化膜重量为 1～3 g/m²，具有较大的动配合间隙工件（如减速箱齿轮）磷化膜重量为 5～20 g/m²。

④ 电绝缘用磷化膜　电极及变压器用硅钢片经磷化处理可提高电绝缘性能，一般可选用锌系磷化膜。单位面积上的膜层重量依单位面积上所需达到的表面电阻而定，当电极压紧力为 100 N/cm² 时，表面电阻为 10^2～10^4 Ω·cm²，单位面积上的膜层重量一般为 1～20 g/m²。

2）钢铁磷化处理的施工方法　磷化处理的主要施工方法有三种：浸渍法、喷淋法或浸喷结合法。

一般钢铁工件磷化处理工艺流程如下：化学脱脂→热水洗→冷水洗→酸洗→冷水洗→磷化处理→冷水洗→磷化后处理→冷水洗→去离子水洗→干燥。

工件若经喷砂处理，所得磷化膜质量更佳，喷砂过的工件为防止重新锈蚀，应在 6 h 内进行磷化处理。

为使磷化膜结晶细化致密，在磷化处理前可增加表面调整工序，一般可用钛盐溶液作为表面调整剂。

3）磷化处理的溶液及工艺条件　磷化处理的溶液按磷化温度可分为高温磷化（90～98℃）、中温磷化（50～70℃）和常温或低温磷化（20～40℃）三种。

① 高温磷化处理（表 8.12-15）通常是在 90～98℃温度下进行，溶液的游离酸度与总酸度的比值为 1:（7～8），处理时间为 10～20 min。其优点是磷化膜抗蚀能力较高，结合力好。缺点是槽液加温时间长，溶液挥发量大，游离酸度不稳定，结晶粗细不均匀。

② 中温磷化处理（表 8.12-16）

表 8.12-15 高温磷化处理溶液成分及工艺条件

溶液成分及工艺条件	1	2	3	4①
磷酸锰铁盐/$g\cdot L^{-1}$	30～40		30～35	
磷酸二氢锌/$g\cdot L^{-1}$				
$[Zn(H_2PO_4)_2\cdot 2H_2O]/g\cdot L^{-1}$		30～40		
硝酸锌$[Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O]/g\cdot L^{-1}$		55～65	55～65	
硝酸锰$[Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O]/g\cdot L^{-1}$	15～25			
游离酸度（点）	3.5～5.0	6～9	5～8	6～8
总酸度（点）	35～50	40～58	40～60	60～80
温度/℃	94～98	90～95	90～98	≥80
时间/min	15～20	8～15	15～20	10～20

① 该液为中国科学院金属腐蚀与防护研究所产品（FGL 型）。



表 8.12-16　中温磷化处理溶液成分及工艺条件

溶液成分/g·L^{-1}及工艺条件	1	2	3	4	5	6
磷酸锰铁盐（马日夫盐）	30～35					
磷酸二氢锌[$Zn(H_2PO_4)_2·2H_2O$]		30～40				
硝酸锌[$Zn(NO_3)_2·6H_2O$]	80～100	80～100				
HT 锌钙磷化浓缩液①			150～200（mL/L）			
Y836 锌钙磷化浓缩液②				170～210（mL/L）		
FML-Ⅱ型锌钙磷化浓缩液③					240～250（mL/L）	
FML-Ⅲ型锌钙磷钝化浓缩液④						300～330（mL/L）
游离酸度（点）	5～7	5～7.5	3～5	4～4.5	8～12	8～12
总酸度（点）	50～80	60～80	40～60	50～55	80～100	80～100
温度/℃	50～70	60～70	50～70	65～70	60～65	60～65
时间/min	10～15	10～15	3～8	4～6	8～10	8～10

① HT 锌钙磷化浓缩液是太仓县合成化工厂产品。
② Y836 锌钙磷化浓缩液是上海仪表烘漆厂产品。
③ FML-Ⅱ型锌钙磷化浓缩液是中国科学院金属腐蚀与防护研究所科技开发公司产品。
④ FML-Ⅲ型锌钙磷钝化浓缩液是中国科学院金属腐蚀与防护研究所科技开发公司产品。。

通常是在 50～70℃温度下进行磷化，溶液的游离酸度与总酸度的比值为 1∶10～15，处理时间 5～15 min。其优点是游离酸度较稳定，容易掌握，磷化时间短，生产效率高，磷化膜耐蚀性能与高温磷化的基本相同。

③ 常温或低温磷化处理。在常温（25～35℃）下或低温（30～40℃）下进行磷化处理。溶液的游离酸值与总酸度比值一般为 1∶（20～30）。其优点是不需加热或少许加热，节约能源，药品消耗少。缺点是有的配方处理时间长，有的配方要经常调整，对槽液控制要求较高。磷化处理溶液成分及工艺条件见表 8.12-17。

表 8.12-17　低温快速磷化处理液成分及工艺条件

类别	参数				
	总酸度（点）	游离酸度（点）	磷化时间/min	温度/℃	Zn^{2+}含量/g·L^{-1}
	指标				
FKL 型（中科院腐蚀所）	16～18	0.8～1.2	浸 3～4 喷 2	35±5	3～4
SELK-7（第二汽车厂）	24～26	0.7～1.1	喷 2	35±3	5～6
PB139. AC131（沈阳帕卡濑精）	14～15	1～1.5	喷 2～4	50～55	—
DK-Ⅱ	18～22	0.8～1.1	浸 2～3 喷 1.5～2	45～50	2.5～3.5
德国大众公司	27～29	1.4～1.8	浸 7	52～54	—
美国专利	16～19	0.8～1.0	浸 2～3	48～52	2～3

④ 喷液法磷化处理。采用喷液法来获得薄和中等厚度的磷酸盐膜，对于处理大型制件和提高生产效率是十分盛行的方法。这种方法的特点是可以连续不断地更新与处理金属直接接触的液膜（即相当于最强烈的溶液搅拌），使过程加速。除此之外，采用这种方法不会在金属-溶液界面的液相区积聚 Fe^{2+}，导致膜层质量降低。

磷酸盐膜同硝基漆或合成树脂漆组成的防护系统，对钢具有十分好的防护作用。这样的防护系统要比钢上单独的漆层的耐蚀性高达十几倍。

4）磷酸盐膜的后处理　磷酸盐膜视不同用途可以进行各种不同的后处理。

为了减少膜的孔隙面积和提高其耐蚀性，可以用铬酸或铬酸盐的稀溶液进行封闭处理。

磷酸盐膜也常用浸以植物油或矿物油的方法来提高其耐蚀性。干性植物油效果较好。当采用矿物油时，亦可于其中添加某些缓蚀剂。油料要按 1∶1 的比例用溶剂将其稀释。浸油后的干燥温度为 80℃。

当磷酸盐膜应用于冷变形加工和应用于降低摩擦件的表面磨耗时，将膜层浸以油类或皂类润滑物质可以大大提高其使用效果。

磷化后处理溶液成分及工艺条件见表 8.12-18。

表 8.12-18　磷化后处理溶液成分及工艺条件

溶液成分及工艺条件	1	2	3	4	5
重铬酸钾/g·L^{-1}	60～80	50～80			
铬酐/g·L^{-1}			1～3		
碳酸钠/g·L^{-1}	4～6				
肥皂/g·L^{-1}				30～50	
锭子油或防锈油					100%
温度/℃	80～85	70～80	70～95	80～90	105～110
时间/min	5～10	8～12	3～5	3～5	5～10

5）磷化工艺控制

① 游离酸度。游离酸主要是指游离的磷酸，它促成铁的溶解，以形成较多的晶核，使膜层结晶细致。游离酸度过高，与铁的作用较快，会大量析氢，使界面层磷酸盐不易饱和，导致晶核形成困难，膜层结晶粗大，疏松多孔，降低抗蚀性能，而且使磷化时间延长。游离酸度过低，磷化膜薄，甚至没有磷化膜，因此严格控制游离酸度是非常重要的。

如果游离酸度过高，加入 ZnO、$ZnCO_3$ 或 NaOH 0.5～1 g/L，降低游离酸度。

如果游离酸度过低，可加入磷酸锰铁盐或磷酸二氢锌 5 g/L或 10%磷酸1 g/L，均可提高游离酸度。

② 总酸度。总酸度来源于磷酸盐、硝酸盐和酸的总和。总酸度一般控制在规定范围的上限为好，有利于加速磷化反应，使膜层结晶细致，但过高时会使膜层变薄，可用水稀释来降低总酸度。总酸度过低，膜层疏松粗糙，加入磷酸二氢锌 1 g/L 或硝酸锌 2 g/L，即可提高总酸度。

③ 溶液中离子浓度和温度的影响

a）Fe^{2+}。在常温和中温磷化液中保持一定数量的 Fe^{2+}，能提高磷化膜厚度和抗蚀性能。但 Fe^{2+} 易被氧化成 Fe^{3+} 而沉淀。当它转变成磷酸高铁，溶液呈乳白色时，磷化膜几乎不能生成，膜的质量恶化。

Fe^{2+} 含量过高时，会使磷化膜晶粒粗大，表面有白色浮灰，耐蚀性和耐热性降低。一般中常温磷化液中 Fe^{2+} 宜控制在 0.5～2.5 g/L 之间。过多的 Fe^{2+} 可用 H_2O_2 除去，每降低 1 gFe^{2+} 约需加 30%H_2O_2 1 mL 和 ZnO 0.5 g。

在高温磷化液中，Fe^{2+} 很不稳定，易氧化成 Fe^{3+}，并转变为 $Fe_3(PO_4)_2$ 沉淀，使磷化液变浑浊，游离酸度升高，需过滤和调整溶液成分后才能使用。

b）Mn^{2+}。Mn^{2+} 能提高磷化膜硬度、结合力和耐蚀性，并能使膜层结晶均匀呈深灰色。但在常温和中温磷化液中 Mn^{2+} 含量不宜过高，否则磷化膜不易生成。

c）Zn^{2+}。Zn^{2+} 能加快磷化速度，使膜层致密，闪烁有光。Zn^{2+} 含量过高时使膜层晶粒粗大、脆弱、表面呈灰白色。Zn^{2+} 含量过低时，膜层疏松且发暗。

d）NO_3^-。NO_3^- 可加快磷化速度，降低磷化槽液工作温度，在适当条件下它与 Fe 作用生成少量 NO^-，促使 Fe^{2+} 稳定。NO_3^- 是常温和中温磷化液的重要组成部分，但含量过高时，会使磷化膜层粗而薄，易出现黄点或白点。

e）NO_2^-。能大大提高常温磷化的速度，促使磷化膜结晶细致，减少孔隙，提高抗蚀性。含量过多时，膜层易出现白点。

f）温度。磷化液温度升高，可加快磷化速度，并能提高膜层结合力、硬度、耐蚀性。但温度也不宜过高，否则 Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} 而沉淀物增多，使溶液不稳定。

6）故障与排除。磷化膜的最主要缺陷，产生的原因及消除方法列于表 8.12-19。

表 8.12-19 磷化膜的最主要缺陷，产生原因及消除方法

缺陷性质	产生原因	纠正方法
抗蚀性差	1）酸比不正确 2）溶液中主要成分低 3）溶液的温度不正确 4）磷化时间太短 5）溶液里 Fe^{2+} 含量高 6）溶液里有氧化物	1）酸太多时，根据溶液种类，可加相应的碳酸盐；酸度太低时，可加需要量的酸 2）可补加浓缩液或相应的成分 3）调整温度 4）延长磷化时间 5）更换溶液或加氧化剂 6）更换溶液，找出污染源，分析氧化物浓度
抗蚀性不稳定膜有污斑	1）金属表面去油不良 2）锈中氧化皮除得不干净 3）零件在磷化液中分布不合理	1）检查脱脂效果，改进操作条件，更换溶液 2）检查酸洗液和酸洗条件，升温，提高浓度或更换溶液 3）改变磷化槽结构和零件的分布
膜上有一层疏松的白色粉末沉积物	1）磷化过程中温度升高到沸点 2）磷化过程中加料 3）泥渣太多 4）溶液中有悬浮泥渣 5）清洗水中有固体悬浮物	1）避免溶液过热 2）处理过程中不能加料，让加料后产生的沉淀物沉淀到槽底，或用干净溶液 3）调整酸比，更换溶液 4）改变加热方法或零件的浸入方法 5）换水，除去槽壁上的沉积物，用硬度低的水清洗

为了避免失败，磷化过程操作要细心，要干净。连续操作的每一个步骤都要准确地完成，而且要检查效果。在每步操作之后都要把零件清洗干净，这一点要特别注意。

(2) 铝及其合金的磷酸盐处理

铝及其合金是比较容易接受磷酸盐处理的金属。处理方法有两种：一种是单纯的磷酸盐处理，另一种方法是铬酸盐—磷酸盐处理。这两种方法在所用溶液的特征和所得膜层的性质上都有较大的区别，但它们的成膜过程却有类似的方面。

铝的磷酸盐处理与钢相仿。处理所用溶液除需要另加适量的氟化物外，其余组分可以与钢的快速处理溶液完全一样。所得膜的化学组成也主要是磷酸锌。但是，在铝上的这种膜层，其耐蚀性远低于用其他方法（例如铬酸盐处理、阳极化等）所得的膜。所以，铝的这种处理方法几乎不用于防护目的，惟一的使用场合是作为冷变形加工的前处理。

铝及其合金的铬酸盐-磷酸盐处理能够给出耐蚀性十分好的膜，是目前采用广泛的表面处理方法之一。这一方法于 1949 年出现于美国，名为 Alodine 方法。专利给出的溶液组成是：PO_4^{3-}：20～100 g/L；F^-：2～6 g/L；CrO_3：6～20 g/L。

关于 Alodine 方法的成膜机理，没有详细的研究和报道。

Alodine 方法所提出的溶液有多种，典型的例子如下：



溶液组成/g·L⁻¹	AlP2-A	AlP2-B
铬酸酐	12	7
磷酸（100%）	67	58
氯化钠	4～5	3～5
工作温度/℃		
浸渍法	50	20～25
喷液法	50	20～25
处理时间/min		
浸渍法	2	10
喷液法	0.5	3～5

由这种方法取得的磷酸盐膜，当膜较薄（膜重 80～150 mg/m²）时为无色或浅绿色，具有相当高的耐蚀性，且能与漆膜结合良好。膜重为 300～700 mg/m² 的膜呈淡绿色，最大的膜重可达 4.5～5 g/m²，对于含铜的铝合金，所得的膜底颜色较深。

该膜普遍使用于铝和铝合金的防护上，作为涂装的底层。

(3) 锌及其合金的磷酸盐处理

锌和锌合金既可在特定的溶液中，也可以在与处理钢完全相同的但另加某些添加物的溶液中进行磷酸盐处理。对于这种金属最宜采用慢的磷酸盐处理方法，且溶液要有较高的亚铁含量。当采用磷酸二氢锌为基本组分的溶液时，其中亚铁含量要比锌含量高出 30%～50%；若采用磷酸二氢锰的溶液，则亚铁要比锰含量高一倍。用于锌和锌合金磷化的溶液列于表 8.12-20 中。

表 8.12-20　锌和锌合金磷化的溶液及工艺

主要成分	膜厚/μm	加工方法	温度/℃	时间/min	商品名	供应厂商
磷酸锌	2～5	浸渍	60～65	0.5～3	邦德尔 25①	米塔尔格塞尔沙夫特公司
磷酸锌	2～4	浸渍 喷涂	50～70 50～70	1～10 1～2	邦德尔 37①	
磷酸锌	1.5～6 1～6 1～4 1～3	浸渍 喷涂 浸渍 喷涂	65～70 52～55 60～78 37～55	1～5 7 s～2 2～5 1	格兰诺迪尼 32① 格兰诺迪尼 164①	美国化学产品有限公司
磷酸锌	2～5	浸渍 喷涂	55～80 55～65	1～3 1	邦德里特 35①	派热尼化学服务有限公司

① 注册商标。

近来，已经研究出几种能同时磷化不同金属，特别是钢、锌和铝的溶液，所有这些溶液中都含有氟化物添加剂。

(4) 镁合金的磷酸盐处理

镁合金的磷化在工业上几乎没有应用，其主要原因是现有磷化方法得到的膜的性能不如铬酸盐钝化膜。

镁合金可以在下列溶液中进行磷酸盐处理：

1) 二价锰、铁磷酸二氢盐　27～30 g/L；氟化钠 0.3 g/L；温度　96～98℃；时间　30～40 min。

2) 磷酸锌 15 g/L；硝酸锌　22 g/L；氟硼酸锌 15 g/L；温度　75～85℃；时间　0.5 min。

膜的化学组成视所用处理溶液的不同而有很大的差异。在第 1）种溶液中得到的膜主要是由磷酸锰所组成，可视为假转化膜；而自第 2）种溶液中得到的膜则主要是磷酸镁，似乎属转化型磷化膜。

镁合金的化学组成对磷酸盐膜的组成、颜色、晶粒粗细，以及对其同基底的结合力都有明显的影响。例如 Mg-Al 铸造合金，自上述第 1）种溶液中得到的是细晶的绿色膜层；而对于 Mg-Zn 变形合金，在同样溶液中得到的膜则是粗晶和灰色的。

镁合金磷酸盐处理的最大缺点是溶液的消耗十分快，每升溶液在处理 0.8 m² 的表面后就需要校正其组成和酸度。此外，磷酸盐膜的质量远不及铬酸盐膜。

3　钢铁的草酸盐处理

草酸盐处理的特殊应用场合是作为铁素体、马氏体和奥氏体铬镍合金钢的冷变形加工前处理，使加工容易进行。

草酸盐膜的化学组成，视金属的材质和所用处理溶液的组成而定。对于不锈钢和耐热钢，一般要在含硫化物和氯化物的草酸溶液中处理才能形成转化膜，其组成则为各个合金元素的硫化物和草酸盐。膜层中有硫化物的存在，使其具有能促进冷作加工的润滑性质。

草酸盐膜惟一的用途是促进高合金钢的冷变形加工。这类钢，在接受草酸盐处理之前，需要采取特殊的表面清理措施。这是因为，在高合金钢表面上常存在着难以被一般酸洗溶液所溶解的氧化皮，它要用熔盐剥落法才能除去。熔盐的组成为：

氢氧化钠　75%～82%；硝酸钾　15%；硼砂　3%～10%。

钢材在温度为 480～550℃的上述熔盐中处理 10 min，立刻将其置于冷的流水槽中，此时已松散了的氧化皮会自表面上剥落，黏附的盐霜也一起溶去。但表面上仍会残留有在熔盐处理时由氧化皮转化而成的氢氧化物，它可以进一步在 14% H_2SO_4 和 1.5% NaCl 溶液中，在 60～85℃的温度下处理 10 min来将其除去。

钢件经流动冷水彻底清洗便可进行草酸盐处理。

钢草酸盐化的典型溶液含有：

磷酸二氢钠　10 g/L；草酸 20 g/L；氯化钠 125 g/L；草酸铵　5 g/L。

在 pH1.6～1.7 内操作，得到晶粒细致，灰色至黑色，膜厚 1～2 μm。

对于高合金钢草酸盐处理的典型配方如下：

草酸　50 g/L；氯化钠　20 g/L；氟化钠　10 g/L；硫代硫酸钠　3 g/L；钼酸铵　30 g/L；温度　45～55℃；时间 4～10 min。

所得的草酸盐膜需经浸油或者在 10% 钾肥皂溶液中在 25～70℃的温度下浸渍处理。最后用 110～120℃的热空气流进行干燥。

4　锌、镉、铜及其他有色金属的铬酸盐处理

铬酸盐处理是指使金属表面转化成以铬酸盐为主要组成的膜的一种工艺方法。通常是用铬酸、碱金属的铬酸盐或重铬酸盐为基本成分的溶液来实现这一目的。

本节所要介绍的是用六价铬化合物的溶液对金属进行处理，在其表面上生成难溶的铬酸盐转化膜。常用的方法有两种：化学法和电化学方法，后者不常采用。在化学法中，主要采用浸渍法，喷液法和刷涂法有时也采用。刷涂法只用在修补膜层的场合，喷液法由于溶液的组成不易保持恒定，再加上喷液时的冲击常使膜层受损，因此，所得膜层不能令人满意。

在工业上常用的金属以及金属镀层，如锌、镉、镁、铜、铝、银、锡、镍、锆以及它们的合金都可以使其表面上转化铬酸盐膜。

金属进行铬酸盐处理的目的如下：



1）提高金属或金属镀层的抗腐蚀性能　对金属镀层来说，在其上的铬酸盐膜不但可以延缓镀层出现腐蚀的时间，而且使镀层对基底金属做到更有效的防护；

2）提高金属对漆层或其他有机涂料的黏附能力；

3）避免金属表面受到污染；

4）获得带色的装饰外观。

表8.12-21列出了某些金属采取铬酸盐处理的目的。

表8.12-21　各种金属进行铬酸盐处理目的

处理目的	特　点	被处理金属							
		Ag	Al	Cd	Cu	Mg	钢	Sn	Zn
提高耐蚀性能	无孔铬酸盐膜，可延缓锈蚀出现时间	√	√	√	√	√	√	√	√
改善装饰效果	有可能得到不同颜色的膜，靠其吸收染料的能力，得到所需颜色	×	√	√	△	△	×	×	√
提高漆膜的附着能力	铬酸盐膜的结构较好地使漆膜附着，漆料的消耗较小，耐蚀性较高	△	√	√	△	√	△	√	√

注：√—最常采用；×—实际不用；△—不常采用。

铬酸盐处理除具有适用性广的特点外，还有工艺方法简便易行（工作温度多为室温），处理所需时间较短，以及所获膜层在防护性能上比磷酸盐转化膜还要高等多方面的优点，所以应用十分普遍。

铬酸盐钝化膜的颜色和厚度随铬酸盐钝化的条件而改变，特别与溶液的成分、pH值、温度及处理时间有关。

4.1　基本原理

（1）铬酸盐膜的形成条件

通常，金属在含有能起活化作用的添加物的铬酸盐溶液中形成铬酸盐的转化膜过程是：

1）表面金属被氧化并以离子形式转入溶液，与此同时，氢在表面上析出。

2）所析出的氢使一定数量的六价铬被还原为三价铬，并由于金属-溶液界面液相区pH值的提高，三价铬便以氢氧化铬胶体的形式沉淀。

3）氢氧化铬胶体自溶液中吸附和结合一定数量的六价铬，构成具有某种组成的转化膜。

（2）成膜反应

各种金属在铬酸盐溶液中形成铬酸盐转化膜的过程步骤虽然大致相同，但涉及过程各个步骤的反应细节，特别是涉及到中间产物的形态，则不但因受转化金属而异，而且即使同一金属也因不同的研究条件而存在着各种不尽一致的反应机理。对不同的金属在不同条件下的反应机理许多研究者进行了研究，他们的见解基本上是相同的，只在生成中间产物的反应历程上有某些差别，这是由于溶液的组成和pH值的不同，对反应的进行和所得产物带来的不同影响，这是符合客观现实的。将分别在有关部分介绍。

4.2　膜的基本性质

（1）膜的组成与结构

有关铬酸盐转化膜的化学组成和结构，曾经有过不少的研究和报导。但由于金属上的转化膜的组成同处理溶液的组成和工艺条件密切相关，不同的研究者往往提出不尽相同的结果。因此，在工艺条件未加严格规定的情况下要给出铬酸盐膜的精确组成似乎是不大可能的。

一般铬酸盐转化膜的主要组分是三价铬和六价铬的化合物以及基底金属的铬酸盐。至于各组分在转化膜中所占的比例和是否还含有别的化合物，取决于成膜条件。关于各种金属在不同成膜工艺条件下的组成和结构，分别在有关部分介绍。

（2）膜的物理性质和力学性能

1）物理性质　各种金属上的铬酸盐大都具有某种色泽特征，其深浅受处理金属的种类、成膜工艺条件和后处理的方法等多种因素而定。一般色泽最浅（无色的或透明的）和最深（黑色）的膜，是在特殊的处理条件下取得的；在通常条件下取得的膜则多半介于这两种极端情形之间。表8.12-22给出了不同金属上铬酸盐膜的颜色变化范围。

表8.12-22　各种金属上铬酸盐膜的颜色

基底金属	色　泽
锌和镉	白、微带彩色、彩黄、金黄、黄褐、黄绿、灰绿、棕色、黑色
铝及其合金	透明、彩黄、棕色
铜及其合金	白、黄色
镁及其合金	白、彩色、金黄、棕色、黑色
银	透明、浅黄
锡	透明、黄灰色

颜色的深浅在一定程度上对应于膜的厚薄。在单位面积上铬酸盐膜的重量为0.3 mg/dm^2（透明膜）到30 mg/dm^2（黄褐色膜）之间，通常的黄色膜则大致为10～18 mg/dm^2。铬酸盐膜的形成会耗去一定量的金属，一般为十分之几微米。

正常条件下形成的铬酸盐膜在冷水中可部分地被溶解，在热水中溶解更易。但膜层在失水后其溶解度将下降。若在高温下烘干过度，则可变成完全不溶解的膜，但会产生大量裂纹。

铬酸盐膜最大的优点是电阻率十分低，特别适合在电气和电子工业中应用。

铬酸盐膜的电阻率的大小取决于膜的厚度和基底金属的种类及其表面粗糙度。通常，这种转化膜所引起的电阻率的轻微提高，不会影响到它在电气和电子装置中的应用。由于铬酸盐处理还可采用在局部表面上刷涂的简便施工方法，所以它特别适用于修理接触器的场合。

2）力学性能　铬酸盐膜同基底金属的结合力通常是十分良好的。这是因为膜是表面金属直接与处理介质作用的转化产物。当经受压缩或成型加工时，铬酸盐膜具有足够的韧性，但耐磨性却非常差。厚膜（例如黄色或黄褐色的膜）和尚未干燥的膜，其耐磨性更加不良。后一情况要在操作时特别注意，即自铬酸盐槽取出的制件在干燥之前不应碰撞，以免膜层被擦损。

3）吸收与黏附性能　铬酸盐转化膜的孔隙率通常是比较低的。薄的无色膜和在粗糙表面上取得的膜尚有不多的孔隙；而较厚的膜和在光滑的表面上取得的膜则几乎无孔。

薄的铬酸盐膜对色料具有较好的吸收能力，容易着色。厚的黄色膜则需要于干燥之前在氢氧化钠溶液中退去过量的铬酸盐（漂白）后才好接受着色。铬酸盐膜的着色并不单纯依靠孔隙的物理吸附，而且还靠色淀的化学作用。因此，如果不讲究色泽的鲜艳，把带色的厚铬酸盐膜染成深黑也是可以做到的。

铬酸盐膜的着色除为达到装饰目的外，多半是用于作为复杂装置中各种零部件（例如管线）的辨认标志。



(3) 防护性能

1) 铬酸盐膜的防护特征　铬酸盐钝化膜的防护性能与基体金属的种类和表面状态有关，也和膜的厚度和结构有关。而膜的厚度和结构又与钝化方法（表面准备、清洗、溶液成分、温度和 pH 值以及处理时间）和可能采用的附加处理（浸亮、涂漆或涂油）有关。但总的来说耐蚀性都有一定的提高。从铬酸盐膜的性质来考察，通常认为它对金属的防护作用是基于这样的两种原因：第一是膜的紧密性，保证金属表面同腐蚀介质可靠地隔离；第二是部分地可溶的六价铬化合物可以在膜的不连续部位对裸露金属起缓蚀作用。

实验表明，只要膜中尚存有未被漂洗掉的六价铬的成分，铬酸盐膜就有防护性能，有些研究者对这一现象用铬酸盐膜能起缓蚀作用来解释。

在涉及铬酸盐的防护特性这个问题上，究竟是膜中所含的少量可溶性六价铬化合物还是不溶性化合物在起主要作用，至今尚没有统一的见解。

2) 在各种介质中的耐蚀性　铬酸盐膜对基底金属在各种介质中的耐蚀性影响，要随基底金属的种类，成膜的工艺条件和环境条件等多方面的因素而定。因此，尽管在这方面的研究已有许多报导，但所提供的数据大都只在特定试验条件相符合的场合下才具有实际参考意义。

3) 加热对铬酸盐膜防护性能的影响　铬酸盐膜在超过某一特定温度下被加热后，其对金属的防护作用将要降低。例如，锌镀层经在 $Na_2Cr_2O_7$（200 g/L）+ H_2SO_4（20 g/L）溶液中进行铬酸盐处理后，随加热的温度不同，其在 30% NaCl 溶液中的耐蚀性如下：

膜的加热温度/℃	10～20	60	100	150
首次出现锈蚀时间/d	17	17	13	4.5

其他金属上的铬酸盐膜也有类似的情况。显然，加热对铬酸盐膜防护性能的不利影响，是与膜的组成和结构在加热时产生了变化有关。可以认为，因加热导致膜的耐蚀性降低，是由于膜的可溶部分六价铬化合物转化为难溶铬酸盐化合物以及由于膜的失水使膜产生裂纹所致。

研究加热对铬酸盐膜耐蚀性的影响，其意义在于可以据此正确制定铬酸盐膜的后处理（洗涤、干燥和漆层烘干等）操作规范。

(4) 影响膜性质的因素

1) 预处理的影响　被处理金属的表面状态对铬酸盐膜的质量有很大的影响。凡金属表面有氧化物、油污和固体微粒的金属表面，都应在铬酸盐处理之前将其清除干净。表面上污物的存在，将导致形成不连续的膜，其耐蚀性亦将显著降低。由于铬酸盐处理所用溶液本身去污性很差，因此表面在处理前必须彻底脱脂。

铬酸盐的色泽、孔隙率和耐蚀性都与被处理金属的表面粗糙度有关。在粗糙度低的表面上所取得的铬酸盐膜，一般具有较鲜艳的色泽，孔隙率较少和耐蚀性较好。

2) 溶液组成的影响　溶液的组成对金属上铬酸盐膜的性质起着决定性的影响。一般地说，用铬酸盐溶液处理金属表面可以给出以下的几种特征性质：

① 生成具有明显厚度的转化膜；

② 使金属或镀层着色；

③ 抛光金属表面（消除显微粗糙度）；

④ 使表面光亮；

⑤ 对金属起缓蚀作用。

因此，根据应用要求期望取得上述某种或几种兼备的性质，并视被处理金属而定，铬酸盐溶液可以有多种多样的组成（包括组分和浓度的不同）。对于获取转化膜的情形，溶液主要由六价铬的化合物和活化剂所组成；如果需要兼备别种性质，则可以添加别的组分。例如加入硝酸可以增添光泽，磷酸盐可以起缓蚀作用。

编写：董首山（中国科学院金属所）



第13章　金属着色技术

1　铝和铝合金阳极氧化着色处理

着色氧化铝在轻工、建筑等方面应用的激增，从而促进了着色技术的迅速发展，以提供色彩鲜艳，非常耐光、耐气候的精饰表面。根据其着色的特点可分为自然发色法、电解着色法和染色法三类。发色法是在阳极氧化电解的同时，就使氧化膜获得了颜色，而着色法是在制得阳极氧化膜后再进行上色，因此，自然发色法和着色法是两种根本不同的方法。着色处理法的分类见表8.13-1。

表8.13-1　铝及其合金着色处理的分类

着色处理	自然发色法	合金发色法，电解液发色法
	电解着色法	交流电解发色法，直流电解发色法
	染色法	有机染料染色法，无机颜料染色法

1.1　自然发色法

某些特定成分的铝合金，或某些合金在特定的电解液条件下，在进行阳极氧化的同时还能着上不同的颜色，这种方法称自然发色法（也可称之为整体发色法或一步电解着色法）。自然发色法包括合金发色法和电解液发色法。含有硅、铬、锰等成分的铝合金材料在进行阳极氧化处理时，能获得带有颜色的氧化膜的方法，称合金发色法。以磺基水杨酸、马来酸和草酸等为主的有机酸溶液中进行阳极氧化处理而得到着色氧化膜的方法称电解液发色法。此外，还有一种是两者兼用而获得着色氧化膜的方法。

1）自然发色法的工艺特点　铝和铝合金的自然发色法与染色法和电解着色法的不同之处，在于它具有成膜带色的特点。即在电解液中经阳极处理直接产生有颜色的氧化膜。这种电解液一般含有特殊的有机酸和少量的硫酸等。有机酸通常是磺化芳香族化合物，应用最广的是磺基水杨酸和磺基苯二酸等。

2）自然发色的原理　世界各国对铝和铝合金自然发色法的原理进行了大量的研究。由于自然发色法的机理比较复杂，同时受许多因素的影响（电解液成分、电流波形、电流密度、电压、温度、时间等电解参数，以及合金成分和热处理状态等），所以很难得出一致的见解。通常多数研究者认为合金中的成分通过嵌入整个氧化膜组织的微细粒子对光的散射和吸收而显色，颜色范围是浅青铜色→深青铜色→黑色。

3）自然发色法的优缺点　其优点是发色方法工艺简单，对环境无污染，其产品具有极好的耐光性、耐候性，为高硬度的青铜色系氧化膜，因而广泛地应用于户外建筑、工艺美术，医疗器材等方面的铝制品表面精饰。其缺点是需要高电压和高电流，耗电量大，而且必须要用离子交换装置连续净化电解液，防止电解液中 Al^{3+} 过多增加。另外有机酸价格较贵，因此自然发色法成本十分昂贵。

4）自然发色法工艺流程　铝制件→机械抛光→化学脱脂→清洗→化学处理→清洗→自然发色→清洗→封闭→光亮→成品检验。

5）自然发色法工艺条件，见表8.13-2。

表8.13-2　铝及其合金自然发色配方及工艺条件

序号	配方		工艺条件				
	成分	浓度/$g\cdot L^{-1}$	电流密度 DC/$A\cdot dm^{-2}$	电压/V	温度/℃	厚度/μm	色泽
1	磺基水杨酸 硫酸 铝离子	62～68 5.6～6 1.5～1.9	1.3～3.2	35～65	15～35	18～25	青铜色
2	磺基水杨酸 硫酸	15%（质量分数） 0.5%（质量分数）	2～3	45～70	20	20～30	青铜色
3	磺基钛酸 硫酸	60～70 2.5	2～4	40～70	20	20～30	青铜色 茶色
4	草酸 草酸铁 硫酸	5 5～80 0.5～4.5	5.2	20～35	20～22	15～25	红棕色
5	磺基水杨酸 马来酸 硫酸	5%（质量分数） 1%（质量分数） 0.5	1.3～3	30～70	20	20～30	青铜色
6	酚磺酸 硫酸	90 6	2.5	40～60	20～30	20～30	琥珀色
7	钼酸铵 硫酸	20 5	1～10	40～80	15～35	保持峰值电压至所需色泽	金黄色 褐色 黑色
8	酒石酸 草酸 硫酸	50～300 5～30 0.7～2	1～3	—	15～50	20	青铜色

6）色泽控制　阳极氧化膜的色泽深浅，取决于氧化膜的厚度，而厚度又与电解液的主酸（如磺基水杨酸等）浓度、时间、电流和电压等因素有关。浓度相近的电解液和恒电流，在相当长的一段时间内，其槽电压（主要阳极电位）基本不变。随着电解的进行而电压升高，当电压升高到额定值（视需要的颜色深浅而定）时，转为恒电压阳极氧化，直到电流降为零，如此可以获得均匀一致重现性良好的青铜色系氧化膜。

1.2　电解着色法

电解着色法在铝合金表面着色处理中已得到广泛的应用，其方法是先在一般电解液中生成氧化膜，然后在金属盐的电解液中再次进行电解，使金属盐的阳离子沉积在氧化膜针孔底层而着色，所以该法也称二次电解着色法。凡是能够由水溶液中电沉积出来的金属，大部分都可用在电解着色上。但其中只有几种金属盐具有实用价值，如锡、镍、钴盐和用得较少的铜盐。除了铜单独使用呈红色外，其他金属的色调范围也是由青铜色到黑色。在特定的介质下，色泽的深浅由金属粒子沉积量来决定，而与氧化膜的厚度无关。一般采用的氧化膜厚度为 8 ~ 20 μm，室外建筑件采用 20 μm 左右。除了铜含量较高的铝合金以及硅含量较高的铝合金外，大多数建筑铝型材都可适用此工艺。

（1）电解着色法的种类

目前各国根据对氧化膜色调及其特性（着色的难易、色调分布的均匀程度等）的不同要求，以及考虑到电解液的稳定性（不沉淀变质）、生产成本、建筑上对氧化膜多种性能要求等问题，创造出多种电解着色法。

1）按电解液金属盐分类　镍盐、锡盐、铜盐以及混合盐，除常用金属盐的酸性电解液外，还有碱性电解液。

2）按电源及波形分类　有交流电、直流电、交直流叠加和脉冲电源等。

3）按色调分类　有青铜色系、棕色系、灰色系，还有红、绿、蓝等原色调。

此外，还发展了图案条纹等着色法，但最普遍采用的是交流电解着色法。

由于采用多种金属盐，在理论上电解着色法可以获得非常多的色调（见表 8.13-3）。然而，实际上应用的主要是青铜色系和黑色系，通常是由 Ni、Co、Sn 及其盐类作电解液来获得。多数采用交流电解，金属以硫酸盐形式加入。

表 8.13-3　电解着色金属盐的种类和氧化膜色调

金属盐的种类	色　调
镍盐	青铜色
钴盐	青铜色
锡盐	橄榄色→青铜色→黑色
铜盐	粉红色→红褐色→黑色
亚硒盐	黄土色
铅盐	茶褐色
银盐	鲜黄绿色
钼酸盐	金黄色
铁盐	蓝绿色→黑色
锌盐	褐色

（2）电解着色法的特性

1）电解着色的表面具有与硫酸阳极氧化膜相同的硬度和耐磨等性能　这是因为在孔隙内金属粒子的沉积对氧化膜结构的影响很小。

2）膜层具有特别好的耐紫外线照射性能　这是由于色素体本身是无机物，而且色素体粒子沉积在膜层孔隙的底部，所以它耐光耐晒，适用于建筑装璜上的防护——装饰。

3）耐热性能好　电解着色的膜层在 550℃温度下放 1 h，没有严重损失。因色素体是无机物，不易受热氧化分解。

4）有很好的耐蚀性　因电解着色中增加了阻挡层的厚度，这是得到国内外研究者公认的。

5）缺陷（孔蚀）比吸附染色膜大，也与电解着色时阻挡层的增厚有关。

（3）电解着色法原理

电解着色法本质与电镀相似，是通过电解把金属盐溶液中的金属离子沉积在阳极氧化膜的针孔底部，光线射到此类金属粒子上时发生漫散射，而使氧化膜呈现颜色。阳极氧化和电解着色的条件不同，所采用的金属盐及其析出金属粒子的分布状态也不同，因而可使氧化膜呈现各种颜色。

（4）电解着色工艺流程

铝制件→脱脂→清洗→电解抛光或化学抛光→清洗→硫酸阳极氧化→清洗→中和→清洗→电解着色→清洗→封闭→光亮→成品检验。

（5）电解着色工艺条件见表 8.13-4。

表 8.13-4　铝及其合金交流电解着色工艺条件

序号	成分/$g\cdot L^{-1}$	电压、电流密度	pH 值	时间/min	温度/℃	颜　色
1	硫酸镍 25 硫酸镁 20 硫酸铵 15 硼酸 25	10 ~ 17 V 0.2 ~ 0.4 A/dm²	4.4	2 ~ 15	20	青铜色→黑色
2	硫酸亚锡 5 ~ 10 硫酸镍 30 ~ 80 硫酸铜 1 ~ 3 硼酸 5 ~ 50 EDTA 5 ~ 20	10 ~ 25 V 0.1 ~ 0.4 A/dm²		1 ~ 5	室温	古铜色
3	硫酸亚锡 10 硫酸 10 ~ 15 稳定剂 适量	8 ~ 16 V	1 ~ 1.5	2.5	20	浅黄→深古铜
4	硫酸钴 25 硫酸铵 15 硼酸 25	17 V	4 ~ 4.5	13	20	黑色

续表 8.13-4

序号	成分/g·L^{-1}	电压、电流密度	pH值	时间/min	温度/℃	颜　色
5	硝酸银 0.5 硫酸 5	10 V	1	3	20	金绿色
6	硫酸亚锡 15 硫酸铜 7.5 硫酸 10 柠檬酸 6	4～6 V 0.1～1.5 A/dm^2	1.3	1～8	20	红褐色→黑色
7	亚硒酸钠 0.5 硫酸 10	8 V	2	3	20	浅黄色
8	硫酸镍 50 硫酸钴 50 硼酸 40 磺基水杨酸 10	8～15 V	4.2	1～15	20	青铜色→黑色
9	盐酸金 1.5 甘氨酸 15	10～12 V 0.5 A/dm^2	4.5	1～5	20	粉红色→淡紫色
10	硫酸铜 35 硫酸镁 20 硫酸 5	10 V	1～1.3	5～20	20	赤紫色
11	硫酸亚锡 20 硫酸 10 硼酸 10	6～9 V	1～2	5～10	20	青铜色
12	硫酸镍铵 40 硼酸 25	15 V	4～4.5	5	室温	青铜色
13	草酸铵 20 草酸钠 20 醋酸钴 4	20 V	5.5～5.7	1	20	褐色

工业上使用最多的是含有镍、钴、锡盐或它们的混合物的电解液。从这三种金属盐的电解液都能获得青铜色和黑色。镍盐电解液最便宜，但与锡盐或钴盐溶液相比，它不易得到均匀一致的深青铜色，黑色更难得到；钴盐价格很贵；锡盐电解液容易产生深色，颜色均匀一致，溶液维护方便。为了减少 Sn^{2+} 的氧化，溶液中需使用稳定剂。

(6) 电解着色条件造成的主要缺陷种类、原因及消除措施，如表 8.13-5 所示。

表 8.13-5　电解着色产生的缺陷原因及消除措施

缺陷种类	产生原因	消除措施
1) 色调不均	水洗不充分，温度不均匀，存在气穴	充分水洗或温水洗，应有空气搅拌装置
2) 同一吊挂内产品的色调不均匀	电接触不良，对极配置不当，吊挂表面积过大或形状复杂	改变接触方式和对电极，减少吊挂表面形状一致
3) 各吊挂间色调不一致	原因复杂	严格控制工艺条件
4) 阳极氧化膜剥落	电解电压、电流不适当，有 Na^+、Cl^-、NO_3^- 等离子污染，或 Al^{3+} 积存过多	调整电解电压和电流除去有害离子和 Al^{3+}

(7) 其他注意事项

1) 必须避免异种铝材同时吊挂。

2) 要用与处理制品相同的材质或钛材作吊挂夹具。

3) 严格控制着色后清洗水的 pH 值。

4) 对于镍盐溶液，如果一次电解液中的 Al^{3+} 含量过多和电解后的水洗时间过长，则容易产生着色膜层剥离。

5) 锡盐溶液中如有 Sn^{2+} 氧化沉淀物，则可引起着色不均，所以要设置过滤器。

6) 在直流电解法中，可能会从硫酸电解后的漂洗水中带进杂质，使着色困难，所以在着色前，必须用纯水清洗。

1.3 吸附染色法（化学染色法）

利用阳极氧化膜多孔质的特点，将已氧化处理的制品浸渍在含有染料的溶液中，则氧化膜针孔吸附染料而着色，这种方法称为染色法。染色法氧化膜以无色透明的硫酸法氧化膜为最佳。在特殊情况下，可采用草酸法氧化膜。在染色液和电解液不发生互相作用的情况下，可采用两者的混合液，在进行阳极电解成膜的同时进行染色。

染色法通常采用有机染料和无机颜料。有机染料又分为水溶性染料和油溶性染料。

目前，铝氧化制品的处理，已由单色处理发展到多色处理，由无规则图案发展到有规则图案。其工艺有一次氧化多次染色和二次氧化多次染色。

吸附染色的氧化膜必须具有以下的基本条件：①应有一定的孔隙率和吸附性；②有适当的厚度；③氧化膜本身是无色透明的；④晶体结构上无重大差别，如结晶粗大或偏



析等。

实践证明，硫酸阳极氧化膜孔隙多，吸附性能强，膜层无色透明，容易染成各种鲜艳的色彩；草酸阳极氧化膜带黄色，也只能染成偏深色；铬酸阳极氧化膜孔隙少，膜本身又呈灰色或深灰色，而且膜薄，不易染色。

染色前，最好用氨水中和氧化膜孔内的残留酸液，然后用冷水仔细清洗干净。切忌用热水清洗，不能用手摸氧化膜表面，任何油污和液体吸附在氧化膜上都将影响染色质量。

吸附染色处理是把有机染料或无机染料渗入并吸附于铝氧化膜孔隙的表面。从染色牢度、上色速度、颜色种类、操作简便以及色彩鲜艳程度等方面比较，有机染料比无机颜料优越的多。有机染料染色可得到高度均匀和再现性好且色调范围宽广的各种颜色，因此，长期以来，有机染料的耐光保色性能没无机颜料好，因而仅有机染料染色满足不了现代使用的要求。

有机染料在生产中应用最多的是品种色彩较丰富的酸性染料、茜素染料、活性染料以及可溶于水的印地科素还原性染料等。

(1) 有机染料染色

1) 常用的有机染料染色工艺条件见表 8.13-6。

表 8.13-6　铝及其合金有机染料染色工艺

色别	染料名称	浓度/$g \cdot L^{-1}$	温度/℃	时间/min	pH 值
黑色	酸性毛元 ATT 乙酸 水	10 0.8~1.2 mL/L 至 1 L	室温	10~15	4.5~5.5
	酸性粒子元 NBL 乙酸 水	12~16 1.2 mL/L 至 1 L	60~70	10~15	5~5.5
	酸性蓝黑 10B 乙酸 水	10 1 mL/L 至 1 L	室温	5~10	4~5.5
	苯胺黑 水	5~10 至 1 L	60~70	10~20	
红色	直接雪利桃红 G 水	2~5 至 1 L	60~70	5~10	4.5~5.5
	直接耐晒桃红 G 水	2~5 至 1 L	60~70	5~10	4.5~5.5
	酸性大红 GR 乙酸 水	5 1 mL/L 至 1 L	室温	2~10	4.5~5.5
	酸性紫红 B 乙酸 水	4~6 1 mL/L 至 1 L	15~40	15~30	4.5~5.5
	活性橙红 水	2~5 至 1 L	70~80	2~15	
	茜素红 S 乙酸 水	5~10 1 mL/L 至 1 L	60~70	10~20	4.5~5.5
蓝色	直接耐晒蓝 水	3~5 至 1 L	15~30	15~20	4.5~5.5
	直接耐晒翠蓝 水	3~5 至 1 L	60~70	1~3	4.5~5.5
	JB 湖蓝 水	3~5 至 1 L	室温	1~3	5~5.5
	活性橙蓝 水	5 至 1 L	室温	1~5	4.5~5.5
	酸性蓝 乙酸 水	2~5 0.5 mL/L 至 1 L	60~70	2~15	4.5~5.5

续表 8.13-6

色别	染料名称	浓度/g·L⁻¹	温度/℃	时间/min	pH值
金黄色	茜素黄R（或GG） 茜素红S 乙酸 水	0.3 0.5 1 mL/L 至1 L	70～80	1～3	4.5～5.5
	活性艳橙 水	0.5 至1 L	70～80	5～15	4～5
	活性嫩黄X-6G 水	1～2 至1 L	25～35	2～5	
	铅黄GLW 水	2～5 至1 L	室温	2～5	5～5.5
	溶蒽素金黄-IGK① 溶蒽素橘黄-IRK 水	0.035 0.1 至1 L	室温	1～3	4.5～5.5
绿色	酸性绿 乙酸 水	5 1 mL/L 至1 L	70～80	15～20	—
	直接耐晒翠绿 水	3～5 至1 L	15～25	15～20	—
	酸性墨绿 乙酸 水	2～5 1 mL/L 至1 L	70～80	5～15	—

① 此液染色后一定要在显色液中进行显色处理，显色液配方为：a）高锰酸钾4～7 g/L，硫酸20 g/L，室温；b）亚硝酸钠10 g/L，硫酸20 g/L，室温。

2）染色溶液配制方法　称取所需染料用少量蒸馏水调成糊状，再加入少量水在不断搅拌并煮沸3～5 min，使染料全部溶解，过滤后倒入染色槽中，最后加水至工艺要求浓度。用醋酸调节染色溶液的pH值，调整染色溶液温度至工艺条件，经试染合格后即可投入生产。

3）影响染色质量因素

① 氧化膜质量的影响。主要是指膜层厚度，孔隙率和透明度等指标。如膜层具有足够的厚度（10 μm以上）和孔隙率以及最大的透明度，就能获得最佳染色质量。

如果氧化膜的孔径最大，易使制件表面粗糙，粗糙的膜层吸附能力差，得到色彩不鲜艳。孔隙率低的氧化膜吸附染料量少，得到的色浅，反之则深。

氧化膜本身质量与阳极氧化工艺有关，通常适当提高电流密度、温度、电解液浓度和延长氧化时间，以增加氧化膜的厚度和孔隙率，可提高染色质量。

② 铝制件材质的影响。铝材的合金成分不同，所获得氧化膜的染色性能也不同。一般高纯铝、铝镁和铝锰合金经阳极氧化后，染色性能最佳，可以染成各种鲜艳夺目的颜色。硅或铜含量较高的铝合金，因膜层本身发暗，只能染成深色至黑色的单调的颜色。

③ 染色液浓度的影响。染色液的浓度随所用染料性能不同或铝制件对染色深浅的要求而改变。

浓度与所染色泽的关系是：染浅色浓度可低些；染深色，浓度可高些。通常，染极浅色调为0.1～0.3 g/L，染淡色调为1 g/L，染深色调为3～5 g/L，染浓厚的色调为10～15 g/L。浓度过高易造成色彩不均匀或浮色现象，在清洗或封闭处理时，易造成“流色”。

通常，为了增强染色牢度，常用低浓度而不是高浓度，延长染色时间，使染料分子充分渗透到氧化膜孔隙的深处，这样处理也有利于调色和牢度。

④ 染色液温度的影响。染色分冷染（室温）和热染两种。冷染的时间长，但色调的均匀性易于控制。热染的时间虽短，但色调却较难控制。热染温度一般控制在40～60℃，如温度过高（80～90℃），常使染料分子还未完全渗透到膜孔深处却已封闭，从而大大降低染色牢度，并易使表面发花。

⑤ 染色液的pH值影响。大多数染料都要求在一定的pH值范围内，对氧化膜才有良好的亲和性和吸附作用。常用染色液的pH值控制在4～5.5之间（微酸性）。如pH值过高或过低，都会产生染料吸附不良，染色不牢，易流色、发花等，失去染料染色作用。

⑥ 染色时间的影响。染色时间太短，色浅并易于褪色；染色时间过长，色泽深暗，易发花，染色时间一般控制在5～15 min。

⑦ 染色溶液混浊度的影响。染色溶液的混浊度对铝件阳极氧化后的表面光亮度有很大的影响。只有当染料溶解十分完全，溶液十分纯净、透明时，所染得的铝件外观，不但色泽鲜艳，而且光亮度较好。如果透明度差（即混浊度高），染得的铝件光亮度就下降。

要想获得良好的染色效果和延长染色液的使用寿命，在染色过程中始终保持混浊度在较低的水平上。具体措施有：a）用软水或蒸馏水配制溶液，严格控制清洗的水质；b）严格遵守阳极氧化工艺规程；c）严防酸碱和氧化性（如硫酸、高锰酸钾、草酸等）残留液带入染槽；d）用微孔过滤和循环过滤染色液。

⑧ 染色槽材料的影响。有些染料与某些金属会发生化学反应（例如铁、铜、铅等）。最合适的染槽材料应是铝、陶瓷及聚丙烯塑料等。



⑨ 其他因素的影响。为了提高氧化膜中染料分子与氧化铝的结合力，在染色前最好用1%～2% NH_4OH 溶液中和氧化膜孔隙中的残留液，并仔细清洗干净。染色后的制品经清洗后立即进行封闭处理，不宜久置空气和清水中，以免氧化膜受到污染而降低膜层吸附能力和染料的渗透效果以至流色发花。

配制染色液应用软水或蒸馏水，以防止带入的碱土金属和重金属离子与染料生成络合物，而使染色液变质、混浊，降低色泽的鲜艳度。

(2) 无机颜料染色

无机颜料不如有机染料应用面广，这是由于无机颜料染色的色泽鲜艳度比有机染料染色差得多，而且常由于颜料的颗粒度大，不易进入膜孔的深处，故难以染成较深色泽。此外，无机颜料的透明度较差，对氧化膜的表面光亮度有一定的影响。但无机颜料的耐晒保色性好，是有机染料无可比拟的，在建筑上铝型材阳极氧化膜的染色处理也获得一定程度的应用。

1）常用的无机颜料染色工艺条件，见表8.13-7。

表8.13-7 铝及其合金无机染料工艺

色　彩	溶液的成分	含量/$g\cdot L^{-1}$	生成有色盐
蓝色	1）亚铁氰化钾[$K_4Fe(CN)_6\cdot 3H_2O$] 2）氯化铁[$FeCl_3$]或硫酸铁[$Fe_2(SO_4)_3$]	10～50 10～100	普鲁士蓝
褐色	1）铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 2）硫酸铜（$CuSO_4\cdot 5H_2O$）	10～50 10～100	铁氰化铜
黑色	1）醋酸钴[$Co(CH_3COO)_2$] 2）高锰酸钾（$KMnO_4$）	50～100 15～25	氧化钴
黄色	1）重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$） 2）醋酸铅[$Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$]	50～100 100～200	重铬酸铅
金黄色	1）硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$） 2）高锰酸钾（$KMnO_4$）	10～50 10～50	氧化锰
橙黄色	1）铬酸钾（K_2CrO_4） 2）硝酸银（$AgNO_3$）	5～10 50～100	铬酸银
白色	1）氯化钡（$BaCl_2$） 2）硫酸钠（Na_2SO_4）	30～50 30～50	硫酸钡
	1）醋酸铅[$Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$] 2）硫酸钠（Na_2SO_4）	10～50 10～50	硫酸铅
暗棕色	1）醋酸铅[$Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$] 2）硫化铵[$(NH_4)_2S$]	100～150 20～50	硫化铅

2）无机颜料的染色过程及染色机理。

① 染色过程。经阳极氧化后的铝制件，先浸入1号无机染色溶液中，在室温条件下浸渍5～10 min，然后取出清洗，再浸入2号染色液中，浸渍5～10 min。如果发现所染色泽不浓，则可经清洗后，重复上述两个步骤。染色完毕后，冷水洗净，最后在60～80℃温度下烘干即可。

② 染色机理。由于氧化膜具有多孔结构和强吸附能力，它在第1号染液中吸附的无机盐与第2号染液中吸附的无机盐起化学反应，生成具有一定色泽的新盐，沉淀于氧化膜的孔隙之中，达到染色目的。

以醋酸铅和铬酸钾染色液中染黄色为例，其反应式如下：

$$Pb(CH_3COO)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow（黄色）+ 2K(CH_3COO)_2$$

③ 工艺说明

a）配制染色溶液必须用软水或蒸馏水。

b）铝制件在染槽内避免相互碰撞和贴合。

c）应严格控制染色时间，加强铝制件在染色前、后的清洗处理。

(3) 染色故障、产生原因及处理方法（表8.13-8）

表8.13-8 常见染色故障、产生原因及处理方法

故障现象	产生原因及处理方法
着不上色	1）染料已被分解，调换染料 2）pH值太高 3）氧化膜太薄 4）放置时间过长，氧化膜已自然封闭，缩短放置时间 5）染料不当，选用适当染料

续表8.13-8

故障现象	产生原因及处理方法
部分着不上色或颜色浅	1）氧化膜被油污弄脏 2）染色浓度太低 3）氧化时位置不当，改进氧化架具和氧化位置 4）氧化膜太薄 5）着色槽被油污染 6）染料溶解不完全
染色后表面呈白色水雾	1）氧化膜孔隙内有水汽，甩去水汽 2）返工零件褪色液浓度太浓，稀释褪色液 3）返工零件褪色时间太长
染色后发花	1）染料pH值低 2）清洗不良，加强染色前后的清洗 3）染料溶解不完全 4）染色液温度太高
染色后有点状	1）氧化膜被灰尘弄脏用水冲洗表面 2）染料内有不溶性杂质，过滤染色液 3）氧化膜上碰到酸或碱，将氧化后零件存放在清水槽中 4）氧化膜上沾有油迹

续表 8.13-8

故障现象	产生原因及处理方法
染色后易逃色	1）染色液 pH 值太低 2）氧化膜孔隙小，提高氧化槽液温度 3）染色时间短 4）封闭槽 pH 值太低 5）封闭时间太短
着色表面易擦掉	1）氧化膜质量不良，退膜后重新氧化 2）染色槽液温度低 3）氧化膜粗糙，氧化槽液温度太高
着色过暗	1）染色液浓度高 2）染色液温度高 3）着色时间过长

2 铜和黄铜层的着色

2.1 着色前处理

金属铜及其合金着色工艺一般分为前处理、金属着色和后处理三个阶段，工艺流程为：

脱脂→热水洗→清水洗→预腐蚀→清水洗→化学抛光→清水洗→活化→清水洗→着色→清水洗→晾干或烘干→性能检测→钝化或上油。

1）脱脂 有机溶剂脱脂、化学脱脂和电解脱脂三种方法。

2）预腐蚀 用10%硫酸溶液，除去表面氧化膜。

3）化学抛光 旨在使制件表面光亮、均一，是前处理中较为关键的一道工序。

该工序传统方法有两种；铬酸硫酸混合液和硫酸硝酸盐酸混合液。前者有毒性的铬酸，后者有氮氧化物的污染。近年来一些研究工作者对三酸体系作了很大改进，主要有：①在三酸体系中加入氨基磺酸等抑雾剂；②降低硝酸浓度加入聚乙二醇和明胶等作光亮剂；③用双氧水作氧化剂的化学抛光工艺；④双氧水和硝酸的微酸工艺；⑤在硫酸硝酸中添加表面活性剂等改进工艺。

4）经化学抛光后的铜件表面活性很高，取出后易形成一层薄的氧化膜，需用稀的浸蚀液如10%H_2SO_4溶液除去该氧化膜，弱腐蚀亦称活化。经活化后的铜件才可进行着色。

2.2 铜和黄铜着色工艺

（1）铜的着色

1）黑色

① 氢氧化钠（NaOH）50 g/L；过硫酸钾（K_2SO_5）10 g/L。

将氢氧化钠溶液加热至100℃，加入粉末状K_2SO_5，将工件挂在铁丝上置于溶液中，着色至铜件上析氧终止，再加入相同剂量的K_2SO_5，铜层即呈黑色。

② 氢氧化钠（NaOH）50～100 g/L；次氯酸钠（NaClO）5 g/L至饱和，温度100℃；时间5～10 min。

③ 硫化钾（K_2S）10～50 g/L；温度80℃以下。

工件浸入溶液后，铜层色泽由黄到紫，最后变黑。应掌握适当的浓度和温度，使铜层在1 min左右即呈黑色。速度过快时黑色膜发脆，并结合不牢。

2）仿金色 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）120 g/L；醋酸铅[Pb($C_2H_3O_2$)$_2$]40 g/L；温度60～70℃。

工件用铁丝挂好放入着色液，数秒钟后即呈金黄色，立即用水冲净并迅速干燥即成。如时间过长，色泽由金黄转为浅红、紫色、蓝色、最终成为暗灰色。

3）铜绿色（铜锈色） 硝酸铜[Cu(NO_3)$_2$] 100 g/L；温度 室温。

将工件先用硫酸铜溶液处理，将着色液涂在工件表面上，同时加热使之成为黑色，除去残存盐迹，重新涂上着色液并加热，直到出现绿色为止。

4）雕像青铜色 硫化钾（K_2S） 10～50 g/L；温度 室温至70℃。

将工件放入溶液中，至铜层呈紫红的红色，取出冲洗，用干刷刷后即成巧克力似的古青铜色。

5）樱红色（熔盐法） 硝酸钾或硝酸钠（KNO_3或$NaNO_3$）熔盐状；温度 400～450℃；时间 20～30 s。

经电镀酸性铜的工件，在非常干燥的状态下，浸入溶盐中。经20～30 s后取出，稍冷，冲洗干净，抛光，表面即呈樱红色珐琅光泽的美丽外观，使着色层经久耐用。

（2）黄铜着色

1）黑色 碳酸铜（$CuCO_3$） 454 g；氨水0.2 L；水0.5 L；温度 79℃。

碳酸铜先与氨水充分混合，然后加水配成着色液，着色液必须有过量的碳酸铜。在上述温度下浸入工件。表面即呈黑色，然后将工件浸入2.5%的氢氧化钠溶液中进行固色。

2）灰黑色 三氧化二砷（AS_2O_3）239 g；三氯化锑（$SbCl_3$）149 g；盐酸（HCl）1 L。

着色液不能加水，在热溶液中浸入工件，即呈灰黑色。

3）蓝色 醋酸铅[Pb($C_2H_3O_2$)$_2$] 15～30 g/L；硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$） 60 g/L；醋酸（$HC_2H_3O_2$） 30 mL/L；温度 75～82℃。

4）古绿色 硫酸镍铵（NH_4)$_2SO_4\cdot NiSO_4\cdot 7H_2O$ 50～60 g/L；硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$） 50～60 g/L；温度 50～70℃。

5）金属绿色 硝酸铁[Fe(NO_3)$_2\cdot 6H_2O$] 7.4 g/L；硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$） 44.7 g/L；温度 70℃。

6）人造铜绿（表8.13-9）

表 8.13-9 人造铜绿着色配方

组分	配方1	配方2	配方3	配方4
$CuCO_3$	—	—	10 g/L	—
$CuSO_4$	200～210 g/L	<300 g/L	130 g/L	130 g/L
NaCl	50～53 g/L	—	25 g/L	—
(NH_4)$_2SO_4$	200～210 g/L	—	—	—
NH_4Cl	—	50～250 g/L	—	53 g/L
(NH_4)$_2CO_3$	—	100～250 g/L	—	—
酒石酸	50～53 g/L	—	—	—
酒石酸钾钠	—	—	—	27 g/L
醋酸	—	—	50 g/L	—

上述配方生成的铜绿层附着良好，用浸渍或喷雾法涂于工件上，在室温下干燥即成。

7）棕色 硫酸锌（$ZnSO_4\cdot 6H_2O$）20.5 g/L；硫酸铜（$CuSO_4\cdot 5H_2O$） 227 g/L；氯化钠（NaCl） 41 g/L；温度 90～100℃。

8）巧克力色（表8.13-10）



表 8.13-10 巧克力色着色配方

组 分	配方1	配方2
高锰酸钾（$KMnO_4$）	7.5 g/L	7.5 g/L
硫酸铜（$CuSO_4\cdot5H_2O$）	60 g/L	80 g/L
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$	—	16 g/L
温度	93～99℃	85℃
时间	2～3 min	3 min

9）结晶状黄铜或青铜色 硫化铜（$CuSO_4\cdot5H_2O$） 60 g/L；氯化铵（NH_4Cl） 30 g/L；温度 室温至70℃。

经着色后再浸入硫化物溶液中处理，其结晶状态更为明显。

10）浅棕色 硫化钡（BaS） 3.7 g/L；碳酸铵[$(NH_4)_2CO_3$] 1.9 g/L；温度 室温。

着色后进行刷洗，然后再浸入着色液处理，其色泽更为清晰。

11）军械青铜色 硫化钾（K_2S） 3.7 g/L；硫化铵[$(NH_4)_2S$] 1.9 g/L；硫化锑（Sb_2S_5） 1.9 g/L；氨水 3.7 mL/L；工件在着色液中反复浸渍后用水刷洗即成。

12）古铜色

① 硝酸铜[$Cu(NO_3)_2$] 30 g/L；氯化钙（$CaCl_2$） 30 g/L；氯化铵（NH_4Cl） 30 g/L。

② 氯化铵（NH_4Cl） 298 g/L；氯化钠（NaCl） 31 g/L；酒石酸氢钠（$NaHC_4H_4O_6$） 31 g/L；醋酸铜[$Cu(C_2H_3O_2)_2$] 31 g/L；乙酸（$HC_2H_3O_2$）1 000 mL/L。

着色工件先经硫化物溶液着黑色作底层，然后将上述着色液点涂在工件表面，点涂操作要反复进行。点涂工件表面后让其干固，当获得古铜色外表后，浸入沸水中可得多种不同的色调。着色液使用钠盐时，可呈带黄色的色调；而使用铵盐时，则可呈带蓝色的色调。

13）丝绿色 硫酸铜（$CuSO_4\cdot5H_2O$） 60 g/L；氯化铵（NH_4Cl） 30 g/L；氯化钠（NaCl） 30 g/L；氯化锌（$ZnCl_2$） 7.4 g/L；乙酸（$HC_2H_3O_2$） 14.7 mL/L；温度 室温。

把工件浸于溶液中处理，如色泽不均匀，可反复进行处理，但每次浸渍后都要充分干燥后才能重复浸渍。如在着色液中加入甘油 28 g/L，可防止着色层干燥过快而造成着色不均。

（3）铜及其合金的电解着色

铜及其合金可以采用阳极电解氧化法和阴极电解还原法来获得着色膜层。通常在苛性钠溶液中采用阳极氧化法可以获得氧化膜层工艺。下面介绍采用阴极电解还原法获得氧化亚铜膜，从而获得所需色调，现将电解液配方，工艺条件等介绍如下：

1）三氧化二砷（AS_2O_3） 119 g/L；氢氧化钠（NaOH） 119 g/L；氰化钠（NaCN） 3.7 g/L；温度 20～40℃；电流密度 0.32～2.2 A/dm²；电压 2.2～4 V；阳极 钢板。

2）硫酸铜（$CuSO_4$） 30～60 g/L；氢氧化钠 80～120 g/L；柠檬酸三钠 60～120 g/L；乳酸 80～140 mL/L；电压 0.05～0.35 V；温度 室温。

着色溶液中的 Cu^{2+} 与柠檬酸根形成络合物、在铜阴极表面上生成氧化亚铜膜层，阳极铜失去电子进入溶液，与柠檬酸根络合。

铜阴极颜色随时间变化规律为（电流密度为 0.02 A/cm²）：

时间	0	1′	1′40″	2′40″	3′	4′	5′
颜色	紫红	淡黄	金黄	橙黄	粉红	草绿	

操作流程：工件脱脂→热水洗→清水洗→预腐蚀→清水洗→光亮酸洗→清水洗→活化→清水洗→电解着色→清水洗→干燥→检验→上油。

3 镍层的着色和染色

3.1 镍层的着色

（1）黑色

1）过硫酸铵[$(NH_4)_2SO_5$] 239 g/L；硫酸钠(Na_2SO_4) 119.49 g/L；硫酸铁[$Fe(SO_4)_3$] 11.2 g/L；硫氰酸铵(NH_4CNS) 7.5 g/L；温度 室温；pH 1～2。

2）硫化钡（BaS） 5 g/L；温度 65～75℃。

（2）镀铜后着各种颜色

（3）电解后着灰至黑色

1）氧化亚砷（AS_2O_3） 150 g/L；硫酸镍（$NiSO_4\cdot7H_2O$） 30 g/L；硫酸铜（$CuSO_4\cdot5H_2O$） 5 g/L；盐酸（HCl） 1 L；温度 室温；电流密度 0.2 A/dm²；电压 3 V；阳极 铸镍。

2）氧化亚砷（AS_2O_3） 30 g/L；氢氧化钠 60 g/L；氰化钾 10 g/L；温度 室温；电流密度 0.2 A/dm²；电压 5 V；阳极 钢板。

上述两种着色液对镍层着色，根据着色时间长短，可获得自灰至黑色的色泽。

（4）电镀荧光镍

硫酸镍（$NiSO_4\cdot7H_2O$） 225 g/L；氯化镍（$NiCl_2\cdot6H_2O$） 50 g/L；硼酸（H_3BO_3） 31 g/L；丁炔二醇 0.08 g/L；萘二磺酸 6 g/L；荧光染料 20～30 g/L；十二烷基硫酸钠 0.1～0.2 g/L；温度 45～55℃；pH 3.4～4.5；电流密度 2～5 A/dm²。

荧光染料种类：密胺型有机荧光染料，常用有柠檬黄，橙黄和粉红等。染料颗粒平均直径为 3.5～4.5 μm。

电镀方式：机械搅拌或旋转阴极。

工艺流程：

先镀打底镀层→清洗→镀荧光染料→复合镀层→清洗→镀薄壳镍→清洗→烘干。

3.2 镍层的染色

（1）电泳涂饰液成分

无色环氧系阳离子型涂饰液（不挥发成分 10%）。

（2）电泳条件

电压：100 V；时间：1 min；阳极：不锈钢。

（3）涂后处理

经电泳后在 200℃ 温度下热处理 25 min。经热处理后，最电泳膜呈黄色，镍层外观获得金黄色。

4 锌层的着色和染色

4.1 锌层着色

（1）黄铜色

重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7$） 15 g/L；硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot6H_2O$] 3 g/L；氯化铁（$FeCl_3\cdot6H_2O$） 20 g/L 温度：室温；pH 1.2～1.8。

工艺流程：镀锌→清洗→出光→清洗→着色→清洗→干燥（40～50℃）。

干燥后如着色层出现轻度彩虹色，可用透明有机膜涂覆，干燥后彩虹色即消失。

（2）无光黄褐色

铬酐（CrO_3） 250 g/L；硫酸（H_2SO_4） 15 mL/L；温



度　40℃；时间　1～2 min。

(3) 彩红色

铬酐（CrO_3）　250～300 g/L；硝酸（HNO_3）　30～40 mL/L；硫酸（H_2SO_4）　10～20 mL/L；温度　15～35℃；时间　溶液中5～15 s；空气中5～15 s。

工艺流程：镀锌→清洗→出光→清洗→着色→清洗→热水烫（60℃）→老化。

(4) 无光草绿色

铬酐（CrO_3）　20～50 g/L；硝酸（HNO_3）　10 mL/L；

硫酸（H_2SO_4）　10 mL/L；温度　60℃；时间：10 min。

用重铬酸钾代替铬酐，着色后的膜层较厚。

(5) 半光亮草绿色

重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）50 g/L；硝酸（HNO_3）　5 mL/L；磷酸（H_3PO_4）　10 mL/L；温度　40℃；时间　2 min。

本着色膜可作为涂饰工件的底层。

(6) 军绿色

铬酐（CrO_3）　30～35 g/L；硫酸（H_2SO_4）　5～8 mL/L；磷酸（H_3PO_4）　10～15 mL/L；硝酸（HNO_3）　5～8 mL/L；盐酸（HCl）$_2$　5～8 mL/L；温度　20～35℃；pH　1～1.5；时间　45～90 s。

着色液配制：在水中先溶解铬酐，然后加入其他成分。新配时另加大量锌粉，放置4～8 h冷至室温即可使用。

着军绿色的工件，锌层厚度应大于5 μm，着色时轻轻晃动或缓慢移动。

采用本法获得的军绿色着色膜抗蚀性极佳，耐中性盐雾试验可大于96 h。

(7) 黑色

1) 铬酐（CrO_3）　5～8 g/L；硝酸银（$AgNO_3$）　0.5～1.5 g/L；硫酸镍铵［$(NH_4)_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$］；10 g/L；温度　室温；时间　10～60 s。

着色液应用纯水配制，不得含有氯离子。

工艺流程：镀锌→清洗→出光→清洗→纯水漂洗→着色→清洗→老化。

2) 铬酐（CrO_3）：15～30 g/L；甲酸钠（HCOONa）　20～30 g/L；硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）　30～50 g/L；醋酸（CH_3COOH）　70～120 mL/L；温度　20～30℃；pH　2～3；时间　溶液中2～3 min；空气中1～2 s。

工艺流程：镀锌→清洗→出光→清洗→着色→清洗→封闭（CrO_3 1 g/L）→清洗→干燥→覆盖有机膜。

(8) 黑色（电解法）

硫酸锌（$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$）　100 g/L；硫酸氧钒 10 g/L；硫酸镍（$NiSO_4 \cdot 7H_2O$）　100 g/L；温度　50℃；硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）　50 g/L；pH　3；偏钒酸铵（NH_4VO_3）　10 g/L；单位面积电量　50 A/dm^2。

把镀锌钢板进行阴极电解处理后，在铬酸液中处理一次，最后浸入加有二氧化硅的丙烯乳状液内，浸渍得1 μm厚的薄膜，并用120℃热风吹干，使镀锌钢板上有一层黑色耐腐蚀膜层。其膜层由锌、镍为基本成分和其他金属氧化物组成。

(9) 绿色（电解法）

重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）　60 g/L；温度　15～25℃；时间　10 min；阴极电流密度　0.5 A/dm^2；阴极　不锈钢。

4.2　锌层染色

镀锌层钝化后，经充分清洗，即可在特定的染色液中染上不同色彩。这种既保持金色光泽，又具有鲜艳色彩的外观能显著改善镀锌制品的表面状态。因此，镀锌层的染色工艺正在逐步推广应用。

(1) 染色工艺一般流程

镀锌→清洗→出光→清洗→表面活化处理→清洗→染色→清洗→烘干→上保护膜→成品。

(2) 染色液配方和工艺条件

染料　1～10 g/L；温度　15～80℃；pH　5～7（视染料性能而定）；时间　根据色泽要求而定。

(3) 锌层染色的常用染料

1) 大红　酸性大红 GR；
2) 桃红　茜素红 S；
3) 黄色　茜素黄 R；
4) 蓝色　直接耐晒翠蓝 GL；
5) 橙色　活性艳橙 K-7R；
6) 绿色　直接耐晒翠绿；
7) 棕色　直接红棕 M；
8) 紫色　酸性青莲 4BS；
9) 黑色　酸性黑 NBL；
10) 枣红　酸性红 B。

(4) 其他参考用染料

1) 红色　酸性红 B、溶蒽素红紫 IRH、溶蒽素艳桃红 IR，溶蒽素大红 IR、活性艳红 K-2BP、活性艳红 M-2B、活性红紫 X-2R、活性红 K-10B、活性红 M-2B、酸性红 G、酸性桃红 3B、酸性曙红、直接枣红 GB、直接桃红、直接耐晒大红 4BS、直接耐晒桃红 G、媒介红等。

2) 黄色　溶蒽素黄 V　活性黄 M-5R、活性嫩黄 K-4G，活性嫩黄 X-6G、活性黄 K-RN、酸性萘酚黄 S、酸性喹啉黄、酸性嫩黄 G、直接冻黄 G、直接耐晒嫩黄 5GL、媒染纯黄 7、茜素黄 R7、铝黄 GLN 等。

3) 橙色　溶蒽素金黄 IGK、溶蒽素艳橙 IRK、溶蒽素 HR、活性艳橙 K-7R、活性艳橙 X-GN、金橙Ⅱ、酸性金黄 G 等。

4) 蓝色　直接耐晒翠蓝 GL、溶蒽素蓝 IBC、溶靛素蓝 O、活性艳蓝 KN-R、活性艳蓝 X-RB、活性翠蓝 K-GL、活性翠蓝 KN-G、活性深蓝 K-R、酸性艳纯蓝 R、直接耐晒蓝 B2BL、酸性络合蓝 GGN、弱酸艳蓝 KAN、弱酸深蓝 GR、弱酸深蓝 5R、黑水蓝等。

5) 绿色　溶蒽素绿 IR、溶蒽素绿 I_3G、溶蒽素橄榄绿 IB、媒染绿 B、酸性墨绿、直接耐晒翠绿、酸性绿等。

6) 棕色　溶蒽素棕 IBR、溶靛素棕 IRRD、活性黄棕 K-GR、媒染棕 RH、直接黄棕 D_3G、直接红棕 M、媒介酱等。

7) 紫色　溶蒽素艳紫 I_4R、溶靛素 IBBF、活性紫 K-3R、活性艳紫 KN-4R、酸性青莲 4BS 等。

8) 黑色　活性黑 K-BR、酸性黑 10B、酸性黑 NBL、苯胺黑、直接黑 BN、弱酸黑 BR、直接耐晒灰 3B、酸性毛元 ATT 等。

5　不锈钢着色

5.1　不锈钢氧化着色法原理

不锈钢经过表面氧化处理之后，所显示出的各种色彩并非形成的有色表面覆盖层，而是不锈钢表面形成的无色透明氧化膜对光的干涉，也就是不锈钢表面的反射光线与通过透明表面氧化膜折射后的光线的干涉现象，从而呈现出各种不同的色彩。

如表面氧化膜的成分改变，就会改变其折射率，即使表面膜厚度相同，干涉色的色调也会发生变化。表面膜成分相同时，即使对光线的折射率一样，如改变氧化膜厚度，也会显示出色调的变化。一般厚度薄的氧化膜显示蓝色或棕色，中等厚度时，显示金黄色或红色，厚的氧化膜则呈现绿色。



5.2 不锈钢着色举例

（1）表面化学氧化着色法

是酸性水溶液浸渍法或称酸性氧化法。

1）仿金色 偏钒酸钠法。

① 工艺流程。脱脂→清洗→电解抛光→清洗→浸酸→清洗→着色→清洗→封闭→清洗→烘干。

② 电解抛光工艺。磷酸（H_3PO_4） 600 mL/L；硫酸（H_2SO_4） 300 mL/L；甘油 300 mL/L；水 700 mL/L；温度 50～70℃；电流密度（J_A）20～50 A/dm^2；时间 4～5 min。

电解抛光是着色的关键，对着色影响很大，经抛光后应使表面平滑细致，才能在着色时容易上色。

③ 浸酸工艺。用10%盐酸在室温下浸渍 1 min 左右。

④ 着色工艺。偏钒酸钠（$NaVO_3$） 130～150 g/L；硫酸（H_2SO_4） 1100～1200 g/L；温度 80～90℃；时间 5～10 min。

每100 mL着色液，可着色4.5 dm^2。提高着色温度可使着色时间缩短，溶液中铁和镍离子对着色有干扰，应予防止。

⑤ 封闭工艺。重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$） 15 g/L；氢氧化钠（NaOH） 3 g/L；温度 60～80℃；pH 6.5～7.5；时间 2～3 min。

工件封闭后立即清洗并烘干，即为成品。

2）巧克力色 铬酸酐（CrO_3） 100 g/L；硫酸（H_2SO_4）：700 g/L；温度 100℃；时间 18 min。

3）黑色

① 重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$） 50份；硫酸（H_2SO_4） 180份，水 200份；温度 99℃；时间根据着色要求而定。

②草酸（$H_2C_2O_4$） 10%；温度 室温；时间 根据着色程度而定。

工件经草酸着色后，冲洗干净并烘干，用1%的硫代硫酸钠溶液浸渍即成黑色。

4）氧化着各种颜色 CrO_3 240～300 g/L；H_2SO_4 450～500 g/L；温度 70～90℃（最佳80℃）；浸渍时间 视要求而定。

对0Cr19Ni9（304）奥氏体不锈钢产生的色泽随时间变化如下：蓝色（15 min）→金黄色（18 min）→紫红色（20 min）→黄绿色（22 min）。这些带色泽的氧化膜存在着大量微细孔隙，容易被破坏，因此进行硬化处理是必要的。常用的电解硬化处理工艺条件如下：

CrO_3 240～260 g/L；H_2SO_4 1.0～2.6 g/L；温度 25～40℃；电流密度 2.4～9.6 A/dm^2；时间 20～30 min；铅板作阳极。

也可用磷酸替代硫酸，也可在 CrO_3 水溶液中加入 SeO_3 和钼酸盐，以改善着色膜的耐磨性。电解后，如再用1%硅酸盐水在沸腾温度下，经过5 min处理，可以得到更满意的结果。

（2）电解着色法

是在酸性或碱性电解质水溶液中，以不锈钢工件为阳极，铅板之类为阴极。由于电解时在阳极产生之氧使工件表面氧化形成不同厚度的透明氧化膜而显示出不同的色彩。根据不同成分的电解液，采用不同时间进行电解处理，可获得褐色、金黄、红、绿等不同色彩。

1）氢氧化钠（NaOH） 500～700 g/L；铬酸铵 [$(NH_4)_2CrO_4$] 50～100 g/L；氯化钠（NaCl） 20 g/L；进行直流电解，可获得各种色彩。

2）铬酐（CrO_3） 250 g/L；硫酸（H_2SO_4） 500 g/L；温度 75℃；时间 9～10 min。

着色工件材料0Cr19Ni9（304）不锈钢为宜，着色电位在5 mV时为青色；11 mV时为金色；16 mV时为赤色；19 mV时为绿色。

（3）熔盐着色

1）重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7$） 熔融盐；温度 198～204℃；时间 20～30 min。

2）重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7$） 1份；重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$） 1份；温度 204～235℃；时间 20～30 min。

经上述熔盐着色后，冷却并用水冲洗干净，即为获得耐用的黑色着色层。

编写：董首山（中国科学院金属所）



第 14 章 转化膜工艺质量控制

1 转化膜的检验

1.1 铝和铝合金的阳极氧化膜的检验

(1) 阳极氧化膜试验

铝及铝合金广泛应用于建筑、车辆、机械、食用器皿以及一般器物。这些制品大部分为了防蚀、表面硬化及装饰等目的而进行阳极氧化处理。对氧化膜性能的检测最常使用的方法有：外观的直观评价；厚度的测量；硬度；耐磨性；挠性；封孔度；反射率；电阻；耐热性；耐光性；耐候性；耐蚀性；应力测定等。

进行各种试验时，必须严格控制试验条件，方能具有良好的再现性，同时应正确评定试验结果和充分理解加速试验与实际环境的关系。

1）氧化膜厚度的测定。在相同条件下，耐蚀性和耐磨性与膜厚成正比，因此膜厚是一个重要的基本参数。

氧化膜厚度测定分为破坏性试验和无损试验。

① 破坏性试验

a）显微镜断面测定法。该法为氧化膜的测厚法中最准确的一种。虽然此法是以目测确定膜厚，但准确性很高，并在各国都已标准化。该法是从制品所需测厚的部位切取试样，用常温硬化树脂或低温合金将试样镶嵌在夹具上，对垂直断面进行研磨。随后将校正好的测微计放在显微镜下，读取膜的厚度值。如按 ASTMB487-1967 规定的测定误差应为 0.8 μm以下。铸镶试样的倾斜度为 10°时，所观察的厚度要比实际厚度厚 1.5%。最后用粒度小于0.3 μm的研磨剂对试样进行抛光。显微镜观察的倍数应与标准相适应，但厚度小于 8 μm 的氧化膜应采用 1000 倍显微镜。

b）氧化膜质量法。该法是溶解阳极氧化膜，用溶解前后的质量差换算出氧化膜的厚度。测定值是氧化膜厚度的平均值。

该法所采用的氧化膜剥离液成分为：

磷酸（H_3PO_4）（85 质量/体积） 35 mL；铬酐（CrO_3）20 g。

用蒸馏水把上述酸制成 1 L 水溶液。剥离温度为 95 ~ 100℃，浸渍时间 5 min（质量下降应小于 1 mg）。

按下式计算氧化膜厚度：

$$t = \frac{(W_i - W_s) \times 10^4}{D_A \times A}$$

式中，t 为氧化膜厚度，μm；W_i 为试验前试片质量，g；W_s 为剥离后试片质量，g；D_A 为氧化膜表观密度，g/cm³；A 为试片面积，cm²。

② 无损试验。涡流测厚法，该法原理如图 8.14-1 所示。将涡流测厚仪的探测器（是通有高频电流的线圈）与铝材氧化膜接触，使在氧化膜及基体上产生感应电流。感应电流的大小取决于线圈和金属表面的距离。愈接近金属表面，感应电流从金属表面流过的愈多，而线圈的高频电流也发生变化。根据高频电流的涡流损失与氧化膜的厚度成正比的原理，测量氧化膜的厚度。

用该法测定膜厚误差较大，因此必须用标准膜厚试样严格校正测定器。该法广泛适用于测定大型制品的膜厚以及现场生产质量管理。

2）耐蚀性试验 铝及铝合金阳极氧化膜的耐蚀性试验有各种简便方法，不同国家有不同的试验方法。

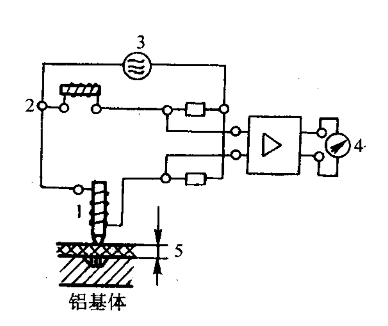


图 8.14-1 涡流测厚原理示意图
1—探测器；2—线圈；3—振荡器；4—放大器；5—氧化膜

下面就常用的几种简便快速方法简介如下：

① 滴碱试验。该法是把试片放在（35℃ ± 1）℃的恒温箱中，以 10%（质量分数）的氢氧化钠溶液，每隔 5 s 滴下一滴（0.1 mL）。测定开始滴定值至除去氧化膜的时间（s），把这个时间作为耐蚀性值。

② 滴碱试验的测定值受许多因素影响，其中氢氧化钠浓度的影响最大。因此，氢氧化钠水溶液浓度必须严格控制在 10%（质量分数）。

③ 盐水喷雾试验。该法是用于钢铁制品、电镀件、装饰品等的一种古老的加速试验法。对经阳极氧化处理的铝，此法则可用于判定氧化膜在海洋条件下的耐蚀性。

本法试验的特点是对阳极氧化膜的厚度可采用任意的试验时间。氧化膜的用途可通过试验时间进行分类。试验条件，如表 8.14-1 所示。试样放置的角度以与喷射线成 15° ~ 30°为宜。

表 8.14-1 盐水喷雾试验条件

项　目	试 验 条 件
NaCl 浓度（质量分数）/%	5 ± 1
pH 值	6.5 ~ 7.2
压缩空气压力/MPa	0.07 ~ 0.18
喷雾量/mL·(80 cm²·h)⁻¹	0.5 ~ 3.0
空气饱和器湿度	—
盐水槽温度	—
试验室温度	35 ± 2

3）耐磨性试验 具有良好的耐磨性是阳极氧化膜的一大特点。耐磨性试验有落砂磨损试验和喷砂磨损试验等。试验中以去掉氧化膜的时间为其耐磨性的依据，不同厚度的耐磨性在标准中分别有明确的规定。

① 落砂磨损试验法。磨削材料为粒度 180 μm 的碳化硅，以（320 ± 10）g/min 的落下量从内径为（5 ± 0.1）mm 的漏斗管中落下，落差为 1 m。以氧化膜被清除的时间（s）为耐磨性值。

② 喷砂磨损试验法 用压缩空气将磨料喷射到试样的试验面上，以去掉氧化膜的时间（s）为耐磨性值。研磨料为 154 μm 的碳化硅，磨料不能反复使用，每分钟喷射量为（23 ± 1）g。

4）硬度试验法 阳极氧化膜的硬度试验分为划痕法和



压入法两种。

① 划痕法。该法一般又可分为以下几种

a) 铅笔划痕试验。此法最为简单，用 6B ~ 9H 的铅笔（尖端带有锐角），使其与试片表面成 45°角，用指力按下，向前划 10 mm，如此划四次，若 2 次或 2 次以上不出现划痕，则以所用铅笔的硬度为氧化膜的硬度值。此法常用于测定带有涂层的复合膜的硬度。

b) 加压钢球法。采用压缩弹簧式硬度试验计（0 ~ 300 g，1 000 g），以留有划痕时的克数表示硬度。

c) 锉式硬度试验。硬度为 20 ~ 67HRC，分为 8 级。对氧化膜表面用力按压，如产生滑动，则更换标号高一级的锉式硬度器。当氧化膜表面出现明显划痕时，即以该锉的硬度标号为氧化膜的硬度。

② 压入法。该法是采用显微硬度计，将荷重很小金钢石角锥（顶角 136°）压在氧化膜的表面上，根据压痕可测得氧化膜的硬度。膜的表面硬度与内侧的硬度不同，若膜厚低于 10 μm 由氧化膜表面测定的硬度受铝基体的影响。

硬质膜的硬度通常为 400HV 左右，半硬质膜为 300HV 左右，一般氧化膜为 150HV 左右。

5) 封孔度试验

① 染色液浸渍试验法。封孔处理不完全的氧化膜最易退色，因此各国都采用染色法来确定封孔度。此法是在20 ~ 25℃液温下，将试样在 40%（φ/φ）硝酸（20℃时相对密度约 1.19）中浸渍 10 min。水洗干燥后，再用离子交换水或蒸馏水溶解 1%（w/φ）的铝绿 GLW 水溶液中，于 50 ± 3℃下浸渍 15 min。在流水中用海绵轻轻擦洗，水洗后干燥。用仪器测定色差或根据色标目测判定，色差愈大则封孔度愈差。

② 染色液点滴试验法。将氧化膜试样在 50%（φ/φ）硝酸（20℃相对密度为 1.24）溶液中，于 18 ~ 22℃下浸渍 10 min。水洗干燥后用含 1%（w/φ）铝绿 GLW 的水溶液或含2%（w/φ）甲基紫酒精溶液在试片上点一滴，放置 5 min。用流水清洗、干燥后，按上述方法进行色差试验。

6) 附着性试验　附着性试验包括氧化膜对基体金属结合的牢固程度和有机涂层对氧化膜附着的牢固程度。一般采用对试样进行反复弯折，以检查氧化膜脱落情况。

对涂层的附着性，多采用方格试验法，即用刀片以 1 mm的节距在涂层表面上纵横各划 11 条线，划成 100 个方格，每条线切割深度必须达到氧化膜与基体相接触的界面。再用 12 mm 宽的黏性胶带放在方格上，用手指按压然后立即一次扯下，检查方格剥落情况。要求达到 100%不剥离即为合格。

7) 光泽性试验　各国对氧化膜的光泽在标准中都有相应的要求。光泽（镜面反射率）的测量需要适当的仪器。然而，对于大多数应用来讲，简单地测量图像清晰度已足够了。为了这个目的一般采用测量反射率的方法。例如英国标准 B.S.1615:1972 叙述了以下检验反射率的方法：

① 用光泽头测定镜面反射率。

② 用探头（PRS）测定总反射率。

③ 用 Gardam（加德姆）栅检验图像清晰度。

8) 耐光性试验　耐光性是指着色氧化膜在阳光照射下保持色泽不变的能力。日光照射时间很长，因此多采用紫外线灯或氙光灯照射试样，时间为几百小时到几千小时。经照射的试样用色差计测量退色程度或测量光泽变化率，以判定耐光性。

9) 大气暴露试验　前面已对阳极氧化膜耐蚀作了评价，但在自然环境下进行大气暴露试验是最好的方法。试验结果可综合评定试样的耐蚀性、耐光性、表面的粗糙度和光泽性变化等。为了获得准确的试验结果，试验时间很长，至少在一年以上。每隔数月测量一次，测量的项目为腐蚀状况、颜色变化和光泽变化等。试样可放置在不同的地区（城市、田园和海岸等），一般离地面 70 cm 以上，朝南，与地面成 45°角。

1.2　磷酸盐膜的检验

各种用途的磷酸盐膜所需要的性能是大不相同的，对磷酸盐膜的相应质量要求也是差别很大的。检查磷酸盐膜的质量方法大致可分类如下。

(1) 外观检验

磷酸盐的外观检验用目测法进行。整个金属表面应当被磷酸盐膜所覆盖，其厚度应能使金属得到保护。检查时可将工件浸入水中，如有未涂覆的部位可观察到金属光泽，此外表面上不能有明显的大结晶、污点、腐蚀区和沉积物。钢构件上的磷酸盐膜的颜色范围可从淡灰色到深灰色，这要取决于使用溶液的类型以及处理工件的钢号等因素。如果采用重铬酸盐进行钝化处理，则在表面上允许产生稍带浅绿色的沉积层。在用手指甲或用刀刮磷酸盐膜后，在磷酸盐表面上应当出现白色刮痕，但是不应对膜层造成肉眼可见的损伤。

(2) 化学成分和结构的测定

可以采用现代化学分析和物理方法来测定钢、铁、铝、锌以及它们的合金上所形成的磷酸盐膜的成分和结构，详见有关测试方法。

(3) 厚度的测量和单位膜层重量的测定

测量钢铁上磷酸盐的局部厚度，最常使用的方法是磁性法、电磁法或显微镜法。采用称重的方法来测量膜的平均厚度。

测量铝、锌、铜及其合金上磷酸盐膜的局部厚度，可以使用显微镜、光截面、光干涉、涡流、电阻，电容和击穿电压法。平均厚度用膜层单位重量（以 g/m^2 或 g/cm^2）来表示，用称重法来测量。

(4) 快速初步检验

1) 浸渍试验　这个试验是在规定的一段时间内（取决于膜的类型及其最后的应用，时间在 5 ~ 30 min 内变化），将有磷酸盐膜的工件浸在 3%氯化钠溶液中。经清洗和干燥后，直观地检查表面是否有锈。用于初步测定磷酸盐膜的均匀性和耐蚀性。这种方法适合于检验膜层重约 8×10^{-3} g/cm^2的膜，作为涂装底层的薄磷酸盐膜［$(3\sim5)\times10^{-3}$ g/cm^2］应当用 1%氯化钠溶液，浸渍 5 min 来检验。而重量大于 8×10^{-3} g/cm^2 的磷酸盐膜，试件应当在 3%氯化钠溶液里浸渍 15 min。

2) 水洗试验　该法是用冷蒸馏水清洗欲检验的表面，使其在室温下干燥。干燥后，在膜表面上不应看到锈蚀产物和腐蚀点。该法仅适用于薄的磷酸盐膜。

3) 在硫酸铜溶液里浸渍试验　将欲检验的试片放在用 100 mL 水溶解 30 g $CuSO_4\cdot5H_2O$ 配成的硫酸铜溶液里，浸渍 1 min，清洗和干燥后，直观地检验磷酸盐膜。如果铜沉积的痕迹不清楚（覆盖面积应大于 40 mm^2）要重复上述程序。一般认为质量良好的膜应当至少经得起 10 次浸渍。

4) 点滴（斑点）试验　试验用的溶液组成如下，10% $CuSO_4\cdot5H_2O$ 40 mL；10% NaCl 溶液 20 mL，0.1 mol/L HCl 1 mL。在表面用蜡棒画圆分出五个试验部位，每个面积大约 0.5 cm^2，用滴管吸一滴试验液滴在每个部位上，一分钟后用滤纸吸去第一滴试剂，每隔 1 min 滴一次。然后观察试验部位上是否出现由于铜沉淀而显示的红色以及测定出现这种颜色所需要的时间。

用这种方法可以比较不同防护性能的磷酸盐膜以及准确地估计膜的质量，得到的结果有重现性。

(5) 实验室耐蚀性试验

测定磷酸盐膜耐蚀性能最经常使用的实验室方法有浸渍试



验、盐雾试验以及需要多次测定试片重量变化的腐蚀试验。

1）浸渍试验　该法是将磷化过的工件，浸渍到含有腐蚀性的溶液中（水或氯化钠溶液），通常观察出现第一个腐蚀点所需的时间或按照一定的评价系统来评价腐蚀的程度或每隔24 h测定一次试片重量的变化，以 g/cm^2 来表示。

常用的浸渍液为3%氯化钠水溶液，在室温下浸渍，观察出现第一个腐蚀点的时间，借以评价磷化膜的耐蚀性程度。

2）盐雾试验　未进行后处理的磷化膜的耐蚀性能，按国标GB 6458—1986中规定的中性盐雾试验方法检验有关耐蚀性能，对于磷化处理的钢铁工件及材料，当进行盐雾试验时，首先出现腐蚀的允许最小暴露时间如下：锌系磷化膜，允许出现腐蚀产物的最短时间为2 h，锰系和铁系则为1.5 h，而锌、铝、镉及其合金的磷化膜耐蚀性能也可按该要求供需双方协商决定。

（6）孔隙率的测定

测定方法有定性（化学法）和定量（电化学法）两种。

1）化学法（GMR铁氰盐溶液试验法）　本法是G.D.C-heever为了测定不经涂装的试片的孔隙率而开发研制的一种方法。本法可以在较短时间内测得与应用盐水喷雾耐蚀试验测定涂装后的试片所测得的相同结果。两者之间存在着令人满意的相关性。试验方法：将NaCl4%，$K_3Fe(CN)_6$3%，表面活性剂（例如全氟代辛酸铵）0.1%溶解在蒸馏水中，将溶液保持在褐色瓶中，经24 h后，用滤纸过滤。将此试液保存4个月后仍可使用。将色谱用分析滤纸切割成面积为6.25 cm^2（1 in^2）的纸片，用塑料摄子将纸片浸入上述溶液中。然后提出浸上溶液的试纸，并把多余的试液滴净，这样就制得了铁氰法（Ferrotest）试纸。当进行测定时，可将此试纸覆盖在待试验的磷酸盐膜层表面上，经过1 min后将试纸拿掉后，仔细观察在膜层表面上，表示有孔部位的蓝色斑点生成情况。其判断法以优、良、劣三级表示之。“优”相当于转化膜经过盐水喷雾试验后切割部分剥离宽度在3 mm以下，“良”相当于在4～6 mm之间，“劣”相当于在6 mm以上。或者以每 cm^2 上蓝点个数来表示，对于薄磷酸盐膜兰点数应不超过3～4个；而对于厚膜[(5～8)×10^{-3} g/cm^2)]每 cm^2 上产生的兰点应不多于1个。

（7）物理性能的测定

1）含水量的测定　用称重的方法将四块试片称重，然后放在恒温控制的干燥箱里，在105℃下保持2 h。接着将试片转移到干燥箱里，冷却后再称重。以膜重量的百分数来估价含水量平均值。

2）表面粗糙度（均匀性）的测定　粗糙度的测定方法有触针式，平均粗糙度直读式，NF粗糙度式，光波干涉式，光切断式，电容式等各种方法。通常光滑、结晶细致的磷酸盐膜粗糙度低于1 μm；而在粗糙的膜层情况下，粗糙度可能会超过10 μm。

3）转化膜的绝缘击穿性　通常所说的绝缘击穿电压是指用规定的方法对绝缘材料增大电压时，绝缘材料被击穿时所需的最小电压（有效值）。其测定方法如下。

① 继电器式绝缘击穿试验。本法是对膜层施加一定电压时，测定膜层被击穿时的最小电压。最简单的测定方法是当电流迅速接通时，例如通以50～100 $\mu A/cm^2$ 的电流，这时继电器就发挥作用而使蜂鸣器发生音响，这样就可测知绝缘击穿最小电压。

② 压接式绝缘击穿试验法。将电极压接在膜层上施加电压，测定击穿时所需的最低电压。测定标准选用膜厚为1 μm时的绝缘击穿电压表示。

1.3　铬酸盐膜的检验

由于近年来锌和镉层的铬酸盐处理得到实际应用，但检验膜性能的方法仍处于发展阶段。现今用于检验装饰-防护性铬酸盐膜的方法，大致包括以下几个方面。

（1）外观检验

包括膜的颜色、均匀性和良好的反光性。一般用目视法来评定，特别要注意的是技术标准里不允许存在的缺陷。通常对质量要求有标准参考样板。

（2）铬酸盐膜单位重量的测定

测定方法是称量已知表面积（A）有铬酸盐膜的样板质量（m_1），然后在含20 g/L氢氧化钠或氢氧化钾水溶液里或在加5 g/L氢氧化钠浓度为50 g/L的氰化钠或氰化钾水溶液里溶解膜层。

处理后，将样板清洗，干燥后称重（m_2）。样板的质量损失 $\Delta m = m_1 - m_2$。单位面积膜层的质量为（g/m^2）。即 $m_A = \frac{\Delta m}{A} \times 1000$，式中 Δm 以mg计，A 以 mm^2 计。

（3）耐磨性能检验

用于改进涂料对金属表面结合力的铬酸盐膜，其耐磨性能的检验是很重要的。常用的方法有下面几种。

1）用缠有白纸的指尖轻轻地摩擦表面，然后检验纸和摩擦过的表面。纸上只允许有最暗淡的斑点，斑点过重或铬酸盐膜被擦掉，膜的耐磨性能都不合格。如果作比较试验，应当规定纸的类型、压力、摩擦速度及冲击系数。

2）用软铅笔橡皮摩擦受检表面及用肉眼看铬酸盐膜是否被擦掉了，这种检验只是定性的估价。

3）用一股氧化铝或细砂磨料流来冲击膜层。在这种情况下，钝化膜与磨料流成45°角，耐磨性能是以暴露底层锌（或其他镀层）金属所需要的磨料重量来衡量的。

4）其他的方法也有应用，如各种刮痕试验，或用醋酸铅溶液进行斑点试验等。

以上检验方法，对干燥后的膜，均得到满意的效果。

（4）附着力检验

膜干燥以后，如没有明显的脱膜，很少再作进一步的附着力检验。需要进行检验时，可以采用埃里奇森怀突试验，即围绕一个标准的圆轴进行简单的弯曲试验，这种方法可得到定性的和可供比较的数据。

如果涂料膜涂到经铬酸盐钝化的锌上，可以应用涂装的一般检验方法。

（5）腐蚀试验

对锌和镉镀层上的铬酸盐膜进行腐蚀试验的目的，首先是测定铬酸盐膜本身的耐蚀性，其次是要提供铬酸盐处理过的锌和镉层对基体金属（钢）的防护性能的数据。

检验铬酸盐膜耐蚀性的方法如下：

1）水或溶液浸泡试验　①在蒸馏水里浸泡；②在添加0.1%过氧化氢的人造海水里浸泡；③全部浸泡在氯化钠溶液（浓度为1%、3%、10%或20%）里。

2）水或盐雾试验　①蒸馏水雾；②氯化钠盐雾（一般为3%盐雾）；③各种盐溶液的雾。

3）潮湿大气试验　潮湿箱试验（相对湿度95%～100%）。

4）在含不同气体的大气里试验　①SO_2 和 CO_2 试验；②SO_2、CO_2 和氯气试验。

2　转化膜处理液的检测

2.1　铝和铝合金阳极氧化电解液的分析

（1）硫酸电解液分析法

1）全硫酸定量分析　采用中和滴定法。该法适宜用于溶存铝浓度在27 g/L以下的电解液。以酚钛（pH8.3无色—10.0红色）作指示剂，用氢氧化钠标准溶液滴定。



用吸量管取试样溶液 5 mL，放入锥形瓶中，加蒸馏水 70 mL 充分振荡使之混匀，加 3～4 滴酚酞溶液。用 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定呈红色为止。按下式求出总硫酸。

$$总硫酸(g/L) = V \times F \times 9.8$$

式中，V 为 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的使用量，mL；F 为 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液系数。

F 的求法　配制 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液，称取大约 43 g 的 NaOH 溶于水中，使之成为 1 L 的水溶液，用贮瓶保存。称取 2～2.5 g 在真空容器中干燥的磺胺酸（JISK8005，容量分析用标准试剂 NH_2SO_3H），用大约 25 mL 水溶解。以二溴百里酸磺酞（$C_{27}H_{28}O_5 \cdot S \cdot Br_2$）为指示剂（pH6 黄色～7.6 蓝色），用 NaOH 标准溶液滴定。

$$F = \frac{NH_2SO_3H(g) \times 1000}{97.10 \times NaOH标准溶液使用量(mL)}$$

2）游离硫酸的定量分析　采用中和滴定法。该法的适用范围为溶存铝浓度低于 27 g/L，游离硫酸浓度为 50～250 g/L 的硫酸电解液。在试样中加入氟化钾，使试样液中溶存的铝生成白色的氟化铝沉淀，以排除硫酸铝的影响，即

$$Al_2(SO_4)_3 + 6KF \longrightarrow 3K_2SO_4 + 2AlF_3 \downarrow$$

然后以酚酞为指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定。

操作程序：用无刻度吸管取 5 mL 试样溶液，放入锥形瓶中，加入约 70 mL 的蒸馏水和 30 mL 氟化钾溶液（10 重量/体积%），充分振荡均匀，加 3～4 滴酚酞溶液，用 1 mol/L NaOH 标准溶液滴定，直至红色为止。按下式求出游离硫酸（g/L）：

$$游离硫酸(g/L) = V \times F \times 9.8$$

式中，V 为 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的使用量，mL；F 为 1 mol/L氢氧化钠标准溶液的系数。

10%（重量/体积）%氟化钾溶液是将 10 g 氟化钾（KF）溶于水中，制成100 mL水溶液，并保存在储瓶中。

3）铝的定量分析　该法是采用螯合滴定法，即在试样中加入乙二胺四乙酸二钠（$Na_2H_2(C_{10}H_{12}O_8N_2) \cdot 2H_2O$，简称 EDTA）溶液，使铝生成螯合物，用标准锌溶液反滴定过剩的 EDTA。此法适用于溶存铝浓度低于 36 g/L 的硫酸电解液。

本法采用的试剂有：①硫酸（1:1）；②氨水（1:1）；③醋酸铵溶液（10%重量/体积）。④M/25 标准锌溶液，准确称取锌（纯度 99.9%以上）2.615 g，用 40 mL 盐酸（1:1）和少量的过氧化氢水（30%）将其完全溶解，加热使过氧化氢分解。冷却后加入 250 mL 醋酸铵溶液，用水准确调到1 L；⑤M/25 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准溶液，将 14.9 g 的 EDTA 溶解在约 300 mL 的温水中，冷却后加水至 1 L。系数的求法是将 10 mL 此溶液用吸管准确分取到锥形瓶中，加入 10 mL 醋酸铵后，用水制成 100 mL 加入 1 滴甲基红，在硫酸呈红色时，用氨水使其变黄，加 5～6 滴二甲苯酚橙黄液，用标准锌溶液滴定，变成红色时作为终点。M/25 乙二胺四醋酸二钠标准溶液的系数为

$$F = 0.04 \times V \times \frac{1}{10}$$

式中，V 为 M/25 标准锌溶液用量，mL；⑥ 百里酚蓝溶液（0.10%质量/体积）；⑦ 甲基红溶液（0.20%质量/体积）；⑧ 二甲苯酚橙黄（0.10%质量/体积）溶液。

操作程序：用吸液管吸取 5 mL 试样溶液，加水稀释到 100 mL。铝浓度低于 18 g/L 时，分取 10 mL，超过 18 g/L 时，分取 5 mL，用吸管吸取于锥形瓶中。然后加入10 mL M/25 EDTA 标准溶液，再加入约 1 mL 硫酸（1:1）和 1～2 滴百里酚蓝溶液（0.10%质量/体积），再加醋酸铵溶液（10%质量/体积）使溶液变成黄色（pH3～4）。加热沸腾后，用流动水冷却到室温。用水稀释到 100 mL，加入 1 滴甲基红溶液（0.20%质量/体积），再把氨水（1:2）滴入，使溶液变成黄色(pH5～6)。加入 3～4 滴二甲苯酚橙黄溶液（0.1%质量/体积），用 M/25 标准锌溶液滴定，直至使溶液从黄色变成红色为终点。按下式算出铝（g/L）量：

分取 10 mL 稀释液时的铝（g/L）＝（$10 \times F - V$）$\times 2.16$

分取 5 mL 稀释液时的铝（g/L）＝（$10 \times F - V$）$\times 4.32$

式中，F 为 M/25 乙二胺四乙酸二钠标准溶液系数；V 为 M/25标准锌溶液的使用量，mL。

4）氯化物的定量分析　采用氯化银比浊法。该法适用于分析氯离子浓度为 10～300 mg/L 的硫酸电解液。其过程是在试样溶液加入硝酸，然后再加入硝酸银，使之与不加硝酸银的溶液对比，用大约为 360 nm 的波长测量吸光度。

试样的制备：

① 硝酸 1:1；

② 硝酸银溶液（1 质量/体积），称取 1 g 硝酸银用水溶解，制成 100 mL 溶液；

③ 标准氯离子溶液。将氯化钠在 110℃下干燥 1 h 后，准确称取 0.165 g，加水溶解，制成 1 L 溶液，准确量取 100 mL，置于 1 L 量瓶中，加水稀释到标线，此溶液 1 L 中含有 10 μg 氯离子。

操作程序：在两个 50 mL 的 A、B 量瓶中，各取 5 mL 试样溶液（氯离子浓度为 10～50 mg/L），加水约 30 mL 稀释，加入 5 mL 1:1 硝酸。在 A 量瓶中加入1 mL硝酸银溶液（1%重量/体积）之后（A、B 两瓶都用水稀释成 50 mL，并激烈振荡 30 s，使其混合。放置 5 min 后，取出 A 溶液一部分，置于 10 mL 比色皿中，与 B 的液溶比较，用 360 nm 左右的波长测量其吸光度，从工作曲线上求出氯离子量（工作曲线按同样方法用标准氯离子量来测定绘出），减去空白试验值。氯离子量（g/L）可按下式算出：

$$氯离子量(g/L) = \frac{氯离子检测量(\mu g)}{试样量(mL)} \times \frac{1}{1000}$$

（2）草酸电解液的分析方法

1）总草酸的定量分析　在草酸溶液中加入硫酸并加温，用高锰酸钾滴定，其反应如下：

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =\!=\!=$$
$$K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5H_2SO_4 + 10CO_2 \uparrow + 8H_2O$$

以呈微红色为滴定终点。

试剂制备：

① 硫酸 1:1；

② N/2 高锰酸钾标准溶液。将约 15.9 g 高锰酸钾溶于约 1050 mL 水中，静止 1～2 h，煮沸，在暗处放置一夜，将上面澄清液通过滤瓶装入暗色瓶中保存。

操作程序：用吸量管量取 10 mL 试样溶液，放入锥形瓶中，加约 150 mL 纯水和 10 mL 硫酸（1:1），加温到 70℃左右，立即用 N/2 高锰酸钾标准溶液滴定，呈微红色持续 30 s 作为终点。总草酸量（g/L）按下式计算：

$$总草酸量(g/L) \xrightarrow{=} V \times F \times 2.5$$

式中，V 为 N/2 高锰酸钾标准溶液使用量，mL；F 为 N/2 高锰酸钾标准溶液的系数。

2）游离草酸的定量分析：采用中和滴定法，即在电解液中加入氟化钾，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液来滴定。

试剂的制备：

① 将 10 g 氟化钾溶于水，制成 100 mL 溶液的氟化钾溶液（10 质量/体积）；

② 1 mol/L 氢氧化钠和酚酞溶液（1%质量/体积）的配制如前所述。

操作程序：用吸量管取 20 mL 溶液，加入锥形瓶中，加约 70 mL 纯水和 20 mL 氟化钾溶液（10%重量/体积），振荡混合。加入 3～4 滴酚酞溶液，用 1 mol/L NaOH 标准溶液滴



定，呈红色为滴定终点。游离草酸按下式计算：

$$游离草酸（g/L）= V \times F \times 2.25$$

式中，V 为 1 mol/L NaOH 标准溶液使用量，mL；F 为1 mol/L NaOH 标准溶液的系数。

3）铝的定量分析　采用螯合滴定法，试剂制备与前述相同。

操作程序：用吸量管取 2 mL 试液，放入锥形瓶中，加入 2 mL 硫酸（1:1），振荡混合。加热至硫酸产生白烟，由产生泡沫开始，进一步加热 30 s。稍微冷却后，用 10 mL 水冲洗内壁，加热使盐类溶解。立即用滴定管加入 10 mL 1M/25 EDTA 标准溶液，滴入 1～2 滴百里酚蓝溶液（0.1 质量/体积），加入醋酸铵溶液（10 质量/体积），使溶液变成黄色（pH 值为 3～4）。加热沸腾后用流动水冷却到室温，用水稀释到约 100 mL，加入 1～2 滴甲基红溶液（0.2% 质量/体积）滴加氨水（1:2），使溶液变成黄色（pH 值为 5～6）。加入 3～4 滴二甲基苯酚橙黄溶液（0.1% 质量/体积），用 1M/25 标准锌溶液滴定，从黄色变为红色定为终点。铝的量（g.L）按下式计算：

$$铝 =（10 \times F - V）\times 0.54$$

式中，F 为 1M25 EDTA 标准溶液的系数；V 为 1M25 标准锌溶液的使用量，mL。

4）氯化物定量分析　氯化物定量分析与前述相同，适用于氯离子含量为 0.01%（100 mg/L）以下的草酸电解液。在试液中加入酒精和硝酸，与不加入硝酸银、硝酸铅的混合液进行比较，用 360 mm 左右波长测定吸光度。

用硝酸银 0.2 g 和硝酸铅 6.6 g 加入溶解到 100 mL，配制成硝酸银、硝酸铅混合液。其他如前所述。

操作程序：把试样溶液加入 A、B 两个 50 mL 的量瓶中，再加入 20 mL 酒精和 15 mL 硝酸（1:1）。在 A 量瓶中加入 2 mL硝酸银和硝酸铅混合液。向两个量瓶中加水，使之各为 50 mL。激烈振荡混合后，把 A 量瓶放入 35～50℃温水中，30 min 后再进行冷却。用 20 mL 比色皿与不加硝酸银、硝酸铅混合液的 B 瓶溶液比较，再用 360 nm 左右的波长测量吸光度，从工作曲线求出氯离子量，减去空白试验值。由下式计算出氯离子量。

$$氯离子量(g/L) = \frac{氯离子测出量(\mu g) \times 相对密度}{试液量(mL)} \times \frac{1}{1000}$$

2.2　磷酸盐处理液的检验及试验方法

（1）磷酸盐处理液的试验

1）颜色。大部分处理液没有颜色，但含 Ni^{2+} 溶液呈淡蓝色。一般处理液的颜色对处理质量并无影响，但当低温时，处理液显巧克力色，则表示促进剂的浓度不够，或溶液中杂质含量过多，特别是 Fe^{2+} 含量过多所致。

2）臭　当处理液中含有亚硝酸根、氯酸根时，就能感到有一股氧化氮或氯气臭味，对空气流通不好的厂房，应适当安装通风设备。

3）沉淀　所有磷化液在使用过程中，都会产生沉淀，沉淀物颜色因处理液组成不同而异。即，磷酸铁处理液的沉淀为黄色，磷酸锌的处理液的沉淀为白色。如处理液中铁含量多时，则生成大量灰绿色磷酸亚铁。若溶液非常混浊时，也会阻碍化学反应进行，所以溶液应该过滤。

4）温度　处理液温度对化学成膜反应有极大影响，因此在成膜处理全过程中必须始终注意温度的变化。在大容量槽中，因位置不同会形成温差，因此必须注意加热器件的安装和必要的搅拌装置，以达到处理液的温度均匀。

（2）磷酸盐处理液的试验方法

在磷化过程中，磷化液的可溶性成分有些转变为固体结晶而析出；有些在反应中消耗掉；同时，又有一些杂质带到磷化液中。因此，磷化液必须定期分析、补充，使磷化液经常处于最佳状况，而且达到在技术上和经济上都会是合算的最长使用时间。

磷化液在磷化过程中损失的最主要成分有：金属磷酸盐，沉积在金属表面上；加速剂，在氧化还原反应中消耗掉；磷酸，在酸蚀反应过程中消耗掉。上述成分都需要根据分析结果，加以调整补充。

在生产中，磷化液的分析主要测定下列项目：①总酸度；②游离酸度；③酸比；④加速剂浓度；⑤亚铁离子浓度；⑥必要时尚需测定磷酸盐的浓度。以碱金属磷酸盐组成的磷化液还要测定酸消耗值（碱度）。

磷化液的酸度分析如下：

① 游离酸度（FA）。取处理液 10 mL，用溴酚蓝（或甲基橙或甲基橙与二甲苯酚混合液）作指示剂，以 0.1 mol/L 氢氧化钠滴定到终点时所需要的氢氧化钠 mL 数称为游离酸度，用度或“点”来表示，此时滴定的化学反应式如下：

$$H_3PO_4 + NaOH \longrightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

② 总酸度（TA）的测定：取处理液 10 mL，用酚酞作指示剂，以 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液滴定时所需要氢氧化钠溶液的毫升数称为总酸度，用度或“点”来表示。滴定时的化学反应如下：

$$H_3PO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

$$Me(H_2PO_4)_2 + 2NaOH \longrightarrow$$

$$MeHPO_4 + Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

Me 为代表 Mn、Zn、Fe 等二价金属。

上述滴定法对磷酸锰系处理液（包括单一型及促进型两种）也基本适用，此时，能获得比较准确的测定值，但对于促进型磷酸锌系处理液则难以准确地表示出 H_3PO_4 及 $Zn(H_2PO_4)_2$ 的总酸度。

这是因为当处理液中含有 $Zn(NO_3)_2$ 时，在 pH 为 8.4 时，部分 $Zn(NO_3)_2$ 要发生下述反应，而额外地消耗了滴定用的氢氧化钠溶液的数量。

$$Zn(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2NaNO_3$$

但是当 pH 为 8.4 时，溶液中的 $Mn(NO_3)_2$ 并不发生上述的反应。

③ 酸度比。总酸度除以游离酸度得到的商称为酸度比。

酸度比是处理液的一项很重要的性质。不同处理液的酸度比具有各自的特定值。酸度比过小时（游离酸度高），则在金属表面上发生毫不需要的酸蚀作用，延长了成膜反应时间，最后导致生成粗糙杂乱的结晶膜层。酸度比过大（游离酸度低）时，则成膜反应的活性降低，生成粉状膜层。

从磷化质量以磷化膜的均匀性和黏结牢固性来衡量，已经确认的比值应在下列范围内：

磷化方法	酸比范围	最佳范围
浸液法	4.4～10	6～8
喷液法	10～30	15～25

④ 磷酸根浓度。取 25 mL 浓度为 25% 的草酸钾溶液（$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$）置于烧杯中，加入 10 滴百里酚酞指示剂。将此溶液用 0.1 mol/L 氢氧化钠或 0.1 mol/L 盐酸中和。向其中加入10 mL处理液，用 0.1 mol/L 氢氧化钠滴定，当溶液颜色变成淡蓝色时，即为滴定终点。此时所需 NaOH 溶液的毫升数表示磷酸根浓度（PA）。

⑤ 利用离子交换树脂测定各种酸根的方法。当磷酸盐处理液只含硝酸盐促进剂时，可用离子交换树脂使处理液生成游离酸，再用中和滴定方法测出硝酸根及磷酸根含量。但对游离酸则用前述方法滴定。

⑥ 氯根（Cl^-）。试样的抽取量因氯根含量不同而异，



通常抽取 10 mL 处理液装入锥形瓶中，加入 60 ~ 90 mL 水。其中再加 10 mL 硝酸（1:1）和 10 ~ 20 mL（根据氯根含量有所增减，约有 1 ~ 5 mL 过量为宜）的 0.1 mol/L 硝酸银溶液。然后加入 1 ~ 2 mL 硫酸铁铵指示剂 [$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4$] 和1 mL硝基苯，用 0.1 mol/L 硫氰酸钾（KCNS）滴定。当溶液颜色变红时即为终点。

$$\text{氯根}(Cl) = 0.355 \times (A - B)$$

式中，A 为 0.1 mol/L 的 $AgNO_3$ 的容积（mL）；B 为 0.1 mol/L 的 KCNS 的容积（mL）。

利用这种方法测定，当处理液中含有 Br^-、I^-，CNS^-，$Fe(CN)_2^{2-}$ 等阴离子时，则这些阴离子都会显示 Cl^- 的作用而被测出，从而干扰测定结果，但含 F^- 及大多数阳离子时，却不会妨碍测定结果。

⑦ 氯酸根（ClO_3^-）(g/L)。取 10 mL 处理液于 250 mL 有磨口塞的锥形瓶中，加水使成 25 mL。加入 3 mL 浓盐酸，继之加入约0.6 g碳酸氢钠，再加入约 1 g 碘化钾和 22 mL 浓盐酸。然后塞好磨口塞，在黑暗处放置 10 min（有 NO_3^- 存在时不能超过 30 min）。用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠滴定此液。溶液呈麦杆黄色时加入淀粉指示剂，当生成的蓝色消失时即为滴定终点。1 mL 的 0.05 mol/L $Na_2S_2O_3$ 溶液相当于 0.001 39 g Cl。故

$$ClO_3^- = 0.139/(0.1\ N\ Na_2S_2O_3\ \text{的毫升数})$$

⑧ 硫酸根（SO_4^{2-}）。取 25 ~ 50 mL 处理液（根据硫酸根含量而定）于 300 mL 烧杯中，加水使成约100 mL。加入约5 mL浓盐酸煮沸。在煮沸下滴加 10% 的氯化钡溶液，使生成硫酸钡沉淀，然后，按常规分析方法重量法对 SO_4^{2-} 作定量分析。

⑨ 硝酸根（NO_3^-）(g/L)

a）凯氏法（Kjeldahl 法）。取 10 mL 处理液装入 3 L 的三角烧瓶中，加入约 500 mL 水。在溶液中加入约 30 g 氢氧化钠后，煮沸约 20 min，将 NH_3 逐出（此时，如果要测定氨时，则安装冷凝器，并要用 0.1 NH_2SO_4 吸收之）。然后将溶液冷却到室温，加入约 5 g 戴氏铜铝锌合金。安装蒸馏装置并加热将 NH_3 馏出，使其被吸收在预先装有 200 mL 水和 20 mL 的 0.1 mol/L 硫酸的 500 mL 的锥形烧瓶内的溶液中。将此溶液用 0.1 mol/L 氢氧化钠进行回滴。

$$NO_3 = 0.62 \times (A - B)$$

式中，A 为 0.05 mol/L H_2SO_4 使用 mL 数；B 为回滴时使用的 0.1 mol/L NaOHmL 数。

b）硝酸灵法（Nitron）。本法在美军手册 MIL-HOBK-205 及美军标准 MIL-P-50002 中均有记载，因系采用重量法，由于操作方法较繁琐，在此不予介绍。参阅有关资料。

c）硝酸根的测定可用含有乙酸镧和氯化钡的支持电解液，以极谱法测定。

⑩ 铁含量。用磷酸盐法处理钢铁部件时，如果使用的是非促进型处理液则随着处理操作的进行，在处理液中铁成分会逐渐蓄积起来。当铁含量超过某种限度时，就会延长成膜时间，使膜层结晶变粗，导致膜层的耐蚀性下降。根据实验和经验得知这种铁含量的允许界限为每 1 L 处理液中，铁含量为 2.5 g。

处理液中的铁成分以二价铁（Fe^{2+}）的形式存在，经过氧化成为三价铁（Fe^{3+}）。此三价铁的磷酸盐因溶解度小，大部分生成不溶解性沉淀，可从溶液中除掉。

a）直接滴定。取 10 mL 处理液装入 250 mL 烧杯中，加入约 1 mL 稀硫酸（1:1），立即用 0.18 mol/L 的高锰酸钾溶液滴定至粉红色。1 mL 的 0.18 mol/L $KMnO_4$ 相当于铁含量1 g/L。

b）处理液中含其他还原剂或有机物时，在酒石酸盐或柠檬酸盐存在下使处理液呈碱性，通入硫化氢使铁呈硫化铁形式沉淀，将其过滤，洗净，用稀盐酸或稀硫酸溶解，然后按常规分析方法进行测定。

c）除掉铁含量。处理液中加入过氧化氢时，可使二价铁氧化为三价铁，生成沉淀后除掉。

$$2Fe(H_2PO_4) + H_2O_2 \longrightarrow 2FePO_4 + 2H_3PO_4 + 2H_2O$$

由上述反应看出，在溶液中有磷酸生成，所以必须同时使用中和剂，以除掉磷酸，以促使反应进行到底。

⑪ 亚硝酸根和亚铁含量的测定。亚硝酸盐作加速剂的磷化液需经常测定亚硝酸盐含量。亚硝酸盐含量的测定可采用高锰酸钾氧化法。反应式如下：

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + 3H_2O$$

但是，如果磷化液中还含有亚铁盐时，亚铁盐也可以和高锰酸钾反应：$10Fe(H_2PO_4)_2 + 2KMnO_4 + 18H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe(SO_4)_3 + 20H_3PO_4 + 8H_2O$ 因此，用高锰酸钾溶液直接滴定磷化液试样得到的结果是亚硝酸盐和亚铁盐含量的合量。在这种情况下，可以加入尿素破坏亚硝酸根离子，$2NaNO_2 + CO(NH_2)_2 + H_2SO_4 = 2N_2 + CO_2 + Na_2SO_4 + 3H_2O$ 再用高锰酸钾溶液滴定，便可得到亚铁盐含量。两次分析结果之差便是亚硝酸盐的含量。具体方法如下：取 50 mL 磷化液试样置于滴定瓶中，加 20 滴 50% 的硫酸溶液，然后用 0.1 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至溶液呈粉红色维持 15 s 不退色是为终点。结果为亚硝酸盐和亚铁盐的合量（A）。

另取 50 mL 磷化液试样置于滴定瓶中，加 20 滴 50% 的硫酸溶液，加 2 ~ 3 g 尿素，激烈摇动至不冒汽泡，即亚硝酸钠与尿素反应完毕为止。然后用 0.1 mol/L 高锰酸钾溶液滴定至溶液呈粉红色维持 15 s 不退色即为终点。结果为亚铁盐含量（B）。

若分析结果 $A = B$，表明试样溶液只有亚铁盐存在，含量可用 A 或 B 表示。若 A 大于 B，表明试样中含有亚铁盐和亚硝酸盐，亚硝酸盐含量用 $A - B$ 表示。

1 mL 0.1 mol/L 高锰酸钾溶液 = 0.00558 g Fe

1 mL 0.1 mol/L 高锰酸钾溶液 = 0.00345 g $NaNO_2$

对亚硝酸根自动控制的研究工作已获得成功，制成了自动控制仪。这种仪器的基本原理就是氧化-还原电位的测定。

亚硝酸盐含量也可用气体发生器测定。仪器用磷化液试样充满后，加 4 g 氨基磺酸盐，释出的气体进入有直接读取亚硝酸钠含量的测量部分（测量气体体积毫升数），可迅速得到亚硝酸钠含量。

⑫ 锰含量（比色法）。取 1 mL 处理液装入 100 mL 量瓶中，加水使成 100 mL。从中取出 10 mL 放入 200 mL 烧杯中。于其中加入 40 ~ 50 mL 水，5 ~ 10 mL 85% 的磷酸，6 ~ 10 mL 硫酸，2 ~ 5 mL 硝酸，煮沸约 5 min，稍冷却后再加约 0.3 g 碘酸钾（KIO_3），再煮沸约 2 min。经 15 min 冷却到室温。再将处理液置奈斯勒比色管（Nessler tube）中，加水使成 100 mL，与锰的标准液进行比色。

处理液中如有氯根及有机物存在时，需将这些物质分解除去之后再用本法测定。

锰的标准溶液配制法如下：称取精制过的高锰酸钾结晶 0.287 7 g，将其溶解在水中使成 1 L（此溶液 1 mL 中含锰 0.1 mg）。取出溶液 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL，分别放入烧杯中，按前述方法进行处理（除掉加入硝酸煮沸工艺），处理后将溶液放入奈斯勒比色管中，用水稀释成100 mL，即制成五种锰标准溶液。

⑬ 锌含量（g/L）。取 2 mL 处理液装入 300 mL 锥形烧杯中，加入 100 mL 水。再加氨水使成微碱性。然后加 30 mL pH 缓冲溶液。滴加 15 ~ 20 滴羊毛铬黑 T（Eri-ochromeblackt）指示剂，用 M/100EDTA 标准溶液滴定。溶液颜色从紫色变成瓦灰色即为滴定终点。

$$Zn = 0.326\,9 \times \text{EDTA 的容积 (mL)}$$

pH缓冲溶液由350 mL强氨水和54 g氯化铵溶解于1 L水中而成。羊毛铬黑T指示剂由0.25 g羊毛铬黑T和2.2 g盐酸羟胺溶解于50 mL甲醇中而成。EDTA标准溶液由37.2 g乙二胺四乙酸二钠溶解在1 L水中而成。

⑭ 硝酸根、磷酸根、锌、钙的快速测定。该法对锌钙系磷化液，能够在15～20 min内，快速准确地测出：PO_4^{3-}、NO_3^-、Zn、Ca。所用试剂如下。

a）甲基橙指示剂：0.1%。

b）酚酞指示剂：1%乙醇溶液。

c）氢氧化钠标准溶液：0.100 0 mol/L。

d）阳离子交换树脂：取聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂，用温水浸泡2～3 h，使其充分膨胀后注入50 mL酸式滴定管中，在下端放一些玻璃棉，装好后在管上端也放一些玻璃棉，并注入30%盐酸50 mL，分数次注入，然后用蒸馏水洗涤至溶液无酸性（用pH试纸，呈中性），调节溶液的流速为7～8 mL/min。

e）抗坏血酸溶液：3%。

f）酒石酸钾钠溶液：20%。

g）六次甲基四胺溶液：20%（用浓盐酸调节pH=5.5）。

h）二甲酚橙指示剂：0.5%。

i）pH=10缓冲溶液：取NH_4Cl 67.5 g溶解于水中，加浓氨水570 mL，以水稀至1 L。

j）铜试剂溶液：0.2%。

k）氢氧化钾溶液：3%。

l）铬合T指示剂：取0.5 g指示剂，溶解于三乙醇胺100 mL中。

m）钙指示剂：称取0.5 g钙指示剂与50 g氯化钠在研钵中研细混匀。

n）EDTA标准溶液：0.01 M：准确称取0.813 8 g氧化锌（在600℃以下烘焙2 h，冷却置于烧杯中滴加1:1盐酸溶解，冷却，稀释至1 L。以0.010 0 M标准氧化锌作基准溶液标定EDTA溶液。

阴离子（NO_3^-、PO_4^{3-}）的测定，吸取磷化液2.5 mL于30 mL水中注入已处理好的阳离子交换树脂内，使其流速为7～8 mL/min，将流出溶液滴入250 mL锥形瓶中，然后用100 mL水分数次洗涤交换柱至无酸性反应（pH试纸测定呈中性），然后于所得之滤液中加甲基橙一滴，以氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色消失即为终点。记下读数V_1，加酚酞3滴，继续以氢氧化钠溶液滴定至溶液呈现粉红色为终点，设此时所耗的毫升数为V_2，则

$$NO_3^-(g/L) = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times \frac{62}{1\,000}}{V} \times 1\,000$$

$$PO_4^{3-}(g/L) = \frac{N \times V_2 \times \frac{95}{1\,000}}{V} \times 1\,000$$

其中，V为试样容积，mL。

锌的测定　用0.5 mL快速直形吸管移取磷化液0.25 mL于250 mL三角瓶中，加水50 mL，加抗坏血酸10 mL，加酒石酸钾钠5 mL，加六次甲基四胺10 mL，每加一种试剂均摇匀，加二甲酚橙指示剂4滴，用EDTA标准溶液滴定至溶液由红紫色转变为淡黄色为终点，记下读数V_1计算锌的含量。

钙的测定　用快速直形吸管移取磷化液0.25 mL于250 mL三角瓶中，加水50 mL，加抗坏血酸10 mL，加酒石酸钾钠5 mL，加pH=10缓冲液10 mL（或3%氢氧化钾10 mL），加铜试剂5 mL，每加一种试剂摇匀。加铬合T指示剂5滴（或1%钙指示剂0.1 g）。用EDTA标准溶液滴定至溶液由玫瑰色转变为纯蓝色为终点，记下读数（V_2），以此为锌钙总含量，相减（$V_2 - V_1$）求得钙量。

计算：

$$Zn\ (g/L) = \frac{M \times V_1 \times \frac{65.37}{1\,000}}{V} \times 1\,000$$

$$Ca\ (g/L) = \frac{M\ (V_2 - V_1) \times \frac{40}{1\,000}}{V} \times 1\,000$$

式中，V为试样容积，mL。

被测组分通过已处理好的氢型阳离子交换树脂的作用，组合中硝酸钙与磷酸二氢锌的锌、钙离子被树脂所截留吸附。同时游离出硝酸与磷酸，分别以甲基橙、酚酞指示剂，用碱标准溶液滴定，由碱标准溶液的用量分别计算出NO_3^-，PO_4^{3-}的含量，其化学反应式为

$$2R + SO_4^- H^+ + Ca^{2+} = (R-SO_3)_2 + Ca + 2H^+$$

$$2R + SO_3^- H^+ + Zn^{2+} = (R-SO_3)_2Zn + 2H$$

$$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$$

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$NaH_2PO_4 + NaOH = NaHPO_4 + H_2O$$

试液中的铁镍、铜可用抗坏血酸、酒石酸钾钠、铜试剂掩蔽，消除干扰，使滴定终点清晰。

⑮ 磷酸铁系处理液的浓度。前述各种方法主要用于测定磷酸锰系及磷酸锌系处理液，而对磷酸铁系处理液浓度则用测定总酸度（相当于H_2PO_4）和反酸度（相当于HPO_4）的浓度来表示。

a）总酸度。用吸液管取10 mL处理液，注入于200 mL三角瓶中，滴加5滴百里酚酞指示剂，用0.1 mol/L氢氧化钠滴定。当处理液颜色变蓝时即为滴定终点。此时所需要的滴定液的毫升数称之为总酸度。

b）反酸度。取10 mL处理液于200 mL三角瓶中，滴加5滴溴甲酚绿指示剂，用0.05 mol/L硫酸或盐酸滴定，当溶液颜色由蓝变绿时即达滴定终点。滴定时所需要滴定液的毫升数即为反酸度。

在上述滴定中，对终点的观察因人而异，所以常常产生某种程度的误差，当结果要求很准确时，可应用pH滴定法来测定反酸度。

2.3　草酸盐处理液的分析

取2 mL处理液装入容量为300 mL烧杯中，加入2 mL水和10 mL 25%氟化钾，再加入10滴酚酞指示剂用0.05 mol/L氢氧化钠滴定，当溶液呈粉红色时即为滴定终点，滴定时所需要的滴定液的毫升数即浓度（称为度），通常，草酸盐处理液的浓度为8～11度，处理温度为90℃至沸点，处理时间为10～20 min。在草酸盐处理液成膜操作时为了保持处理液的适当度数，每1 000 L处理液，如果想使其浓度上升1度，就必须要加入3.8 kg成膜剂原液。

2.4　铬酸盐处理液的分析

通常，用移液管取10 mL处理液装入三角瓶中，加25 mL50%的硫酸溶液，再加1～2滴菲绕啉络铁盐（Ferroin）为指示剂。用0.05 mol/L硫酸亚铁溶液滴定，溶液颜色从绿色变为红褐色时即为终点。以滴定所需要的硫酸亚铁溶液毫升数作为铬酸浓度。

铬酸浓度＝（0.05 mol/L的$FeSO_4$的容积，mL）×修正系数

因硫酸亚铁溶液不够稳定，故在测定铬酸浓度之前需要先用0.05 mol/L重铬酸钾标准溶液测定硫酸亚铁溶液的浓度，从中找出修正系数。测定方法如前所述。



3 转化膜标准规范

近年来，许多国家已经建立关于转化膜及其检验方法的标准，包括氧化膜，磷酸盐膜和铬酸盐膜。下面简要介绍一些国家的标准。

3.1 铝上氧化膜标准

(1) ISO（国际标准化协会）推荐标准（ISO/R）和国际标准（ISO）

1) ISO 1463—1973 金属和氧化膜。通过显微镜检查横断面来测量厚度。

2) ISO/R 2085—1971 金属的表面处理。铝及铝合金的阳极氧化。检验薄膜层的连续性。硫酸铜试验。

3) ISO/R 2106—1971 金属的表面处理。铝和铝合金的阳极氧化。氧化膜质量的重量分析法测定。

4) ISO/R 2128—1971 金属的表面处理。铝及铝合金的阳极氧化。氧化膜厚度的测量。用光截面显微镜的非破坏性测量。

5) ISO/R 2135—1971 金属的表面处理。铝及铝合金的阳极氧化。着色的阳极氧化铝的耐光性测定。

6) ISO/R 2143—1971 金属的表面处理。铝及铝合金的阳极氧化。通过预先经酸处理的染料点滴试验来估计吸收率的降低。

7) ISO 2367—1972 金属的表面处理。铝及铝合金的阳极氧化。通过测量击穿电压来检验绝缘。

8) ISO 2767—1973 金属的表面处理。铝及铝合金的阳极氧化。在45℃时的镜面反射系数。总反射系数。图像清晰度。

9) ISO 2392—1973 铝及铝合金的阳极氧化。在酸溶液里浸渍后，通过测量质量的损失来评价封闭质量。

10) ISO 3210—1974 铝及铝合金的阳极氧化。在磷酸-铬酸溶液里浸渍试验后，通过测量质量的损失来评价封闭质量。

11) ISO 3211—1974 铝及铝合金的阳极氧化。评价阳极氧化膜变形时的抗裂纹性。

(2) 美国标准

1) ASTM B 110—1967 阳极氧化铝绝缘强度的检验。

2) ASTM B 136—1972 阳极氧化铝着色后，抗褪色性的检验。

3) ASTM B 137—1972 阳极氧化铝，膜层重量的检验。

4) ASTM B 244—1968 用涡流仪测量铝上阳极氧化膜厚度的方法。

5) ASTM B 457—1967 测量铝上阳极氧化膜阻抗的方法。

6) ASTM B 487—1972 通过显微镜检查横断面来测定金属和氧化膜厚度的方法。

7) ASTM B 529—1970 用涡流法测定膜的厚度。

8) ASTM B 538—1970 FACT（福特阳极氧化腐蚀）检验。

9) ASTM B 681—1981 用光截面显微镜测定铝上阳极氧化膜厚度和不透明表面上其他透明膜厚度的方法。

10) MIL-A-8625A 铝和铝合金的阳极氧化膜。

11) AMS 2470-C 铝基合金的阳极氧化处理。

12) AMS 2471 铝基合金的阳极氧化处理。(硫酸法)。

13) AMS 2473 铝合金的化学处理——通用型。

14) AMS 2474 铝合金的化学处理——低电阻率型。

(3) 中国标准

1) GB11110—1989 铝及铝合金阳极氧化，阳极氧化膜的封孔质量的测定方法，导纳法。

2) GB/T 12967.1—1991 铝及铝合金阳极氧化，用喷磨试验仪测定阳极氧化膜的平均耐蚀性。

3) GB/T 12967.2—1991 铝及铝合金的阳极氧化，用轮式磨损试验仪测定阳极氧化膜的耐磨性和磨损系数。

4) GB/T 12967.3—1991 铝及铝合金阳极氧化，氧化膜的钢加速醋酸盐雾试验（CASS试验）。

5) GB/T 12967.4—1991 铝及铝合金阳极氧化，着色阳极氧化膜耐紫外光性能的测定。

6) GB/T 12967.5—1991 铝及铝合金阳极氧化，用变形法评定阳极氧化膜的抗破裂性。

7) GB 8752—1988 铝及铝合金阳极氧化，薄阳极氧化膜连续性检验，硫酸铜试验。

8) GB 8753—1988 铝及铝合金的阳极氧化，阳极氧化膜封闭后吸附能力的损失评定，酸处理后的染色斑点试验。

9) GB 8754—1988 铝及铝合金阳极氧化，应用击穿电位测定法检验击穿性。

10) GB 8013—1987 铝及铝合金阳极氧化，阳极氧化膜的总规范。

11) GB 8014—1987 铝及铝合金阳极氧化，阳极氧化膜厚度的定义和有关测量厚度的规定。

12) GB 8015.1—1987 铝及铝合金阳极氧化，阳极氧化膜厚度的试验、重量法。

13) GB 8015.2—1987 铝及铝合金阳极氧化，阳极氧化膜厚度的检验，分光束显微法。

14) GB 6808—1986 铝及铝合金阳极氧化，着色阳极氧化膜耐晒度的人造光加速试验。

3.2 磷酸盐膜标准

(1) 美国标准

1) MIL-490-A：涂有机防护膜前，铁和镀锌表面的清洗和准备。

2) MIL-T-12879 锌表面的化学处理。

3) MIL-C-12968 磷酸盐膜。

4) MIL-16232-A 厚磷酸盐膜。

5) AMS 2473 铝基合金的化学处理。

6) AMS 2480A 磷酸盐处理。

7) AMS 2481B 磷酸盐处理（磷酸锰）。

(2) 中国标准

1) GB 6807—1986 钢铁工件涂漆前磷化处理技术条件。

2) GB 11376—1989 金属的磷酸盐转化膜。

3) GB/T 12612—1990 多功能钢铁表面处理液通用技术条件。

3.3 铬酸盐膜标准

(1) 国际标准

ISO/DIS 3610—1975 锌和镉的铬酸盐处理。检验方法。

(2) 美国标准

1) ASTM B 201-1968 锌和镉表面上铬酸盐膜的检验。

2) ASTM B 449-1967 铝的铬酸盐钝化。推荐工艺。

3) MIL-M-3171A 镁合金，防腐蚀处理。

4) MIL-C-5541C 铝及铝合金的化学膜。

5) MIL-T-12879 锌表面的化学处理。

6) MIL-17711 锌合金铸件和热浸锌表面的铬酸盐膜。

7) AMS 2475A 镁基合金的防护性处理。

8) AMS 2473 铝基合金的化学处理——通用型。

9) AMS 2474 铝基合金的化学处理——低电阻率型。

有关标准说明：

1) ISO/DIS 国际标准化协会/草案标准。

2) ISO/R 国际标准化协会/推荐标准。

3) ASTM 美国材料试验协会标准。

4) MIL 美国军用标准。

5) AMS 美国宇航材料规格。

6) GB 中华人民共和国国家标准。

编写：孙文涛（中国科学院金属所）

参考文献

1 姜晓霞，沈伟．化学镀理论及实践．北京：国防工业出版社，2000

2 T. Biestek，J. Weber. Electrolytic and chemical Conversion Coating. Portcullis Press Ltd，1976

3 D. B. Freeman. Phosphating and Metal pretreatment. Woodhead-Faulkner. Cambridge in association with Pyrene Chemical Services Limited，1986

4 （日）間宫富士雄．金属の化成處理．刘俊哲译．北京：化学工业出版社，1987

5 吴纯素编著．化学转化膜．北京：化学工业出版社，1988

6 表面处理工艺手册编审委员会编．表面处理工艺手册．上海：上海科学技术出版社，1991



第 9 篇

化 学 热 处 理

主 编 董汉山（英国）
编 写 董汉山 罗家明
李晨曦 李小英
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 概 述

化学热处理（thermochemical treatment）是将工件置于适当活性介质中加热，使活性原子或离子通过吸附、扩散渗入工件表层中，以改变其表面化学成分和组织，从而获得所需要性能的表面处理工艺方法。

化学热处理是材料表面处理工程中历史最为悠久的技术，为人类文明的发展及科学技术的进步作出了卓越的贡献。从有关文献的记载中可以看到化学热处理至少可追溯到一二千年之前，当时中国用黄豆灰对钢剑进行固态碳－氮共渗，而在欧洲用山羊的尿液进行液态碳－氮共渗处理。

化学热处理使工件的表层和心部具有不同的化学成分，再辅之以其他热处理（如淬火、回火）工艺，可以使同一材料的工件表层和心部具有不同的组织结构和性能。例如，低碳钢渗碳处理后再经淬火回火处理，表层具有高的硬度、耐磨性和疲劳强度，而心部具有高的韧性，从而获得极佳的综合性能。显然，化学热处理可以有效地提高工件的质量和使用寿命。

此外，化学热处理可以赋予普通廉价的金属材料以特殊的性能来替代高成本的优质材料或贵重的特种材料。例如，碳钢渗铝处理后具有良好的耐氧化和高温腐蚀性能，可部分地替代不锈钢和耐热钢用于苛刻环境中（例如高温、高腐蚀性环境）。再如，有色金属（特别是铝合金和钛合金）在工程上的应用日趋广泛，但是绝大多数有色金属的摩擦学性能很差，未经适当表面处理的这些材料一般不能用作承载的摩擦副零件。新颖化学热处理技术的发展也为这些高性能材料更广泛的应用奠定了基础。

由上可见，化学热处理是现代各工业部门，特别是制造业中不可缺少的工艺方法。

根据渗入元素的种类，化学热处理可分为渗入非金属元素（如C，N，B，S）和渗入金属元素（Al，Cr，Si，V）等。根据渗入介质的物理状态，化学热处理又可以分为固态渗、液态渗、气态渗及等离子渗4种类型。

虽然渗金属已成功应用于一系列工程零件以提高其表面性能（特别是抗高温氧化及耐磨性），但是渗金属处理的批量远小于在工业上广泛应用的渗非金属（如C，N，S）处理。常用的化学热处理方法及其特征汇总于表9.1-1。

虽然从原则上来说绝大多数列于表9.1-1中的化学热处理可在四种渗入介质状态（固态，液态，气态及等离子态）的任一种中进行，但对于渗非金属来说目前使用最普遍的是气态及液态，而对于渗金属来说是固态及液态。基于环境及可持续发展的要求，液态处理将逐渐减少，等离子体处理作为一种无污染和低能耗的化学热处理将得到越来越广泛的应用。

表9.1-1 主要化学热处理方法及其功能

处理方法	渗入元素	基体状态	主要功能
渗碳	C	奥氏体	提高硬度、耐磨性和疲劳强度
碳氮共渗	C+N	奥氏体	提高硬度、耐磨性和疲劳强度
渗氮	N	铁素体	提高硬度、耐磨性、疲劳强度和耐蚀性
氮碳共渗	N+C	铁素体	提高硬度、抗咬合性、疲劳强度和耐蚀性
渗硫（碳氮）	S（C，N）	铁素体	降低摩擦，提高抗咬合性（及抗疲劳性）
渗硼	B	奥氏体	提高硬度、耐磨性和耐蚀性
渗硅	Si	奥氏体	提高耐蚀性和抗氧化性
渗铝	Al	奥氏体	提高抗高温氧化及硫介质腐蚀性
渗铬	Cr	奥氏体	提高抗氧化、耐蚀性及耐磨性
渗钒	V	奥氏体	提高硬度、耐磨性及耐蚀性
铬铝共渗	Cr，Al	奥氏体	提高抗高温氧化、硫介质腐蚀性及抗疲劳性
硼铝共渗	B，Al	奥氏体	提高耐磨性、耐蚀性和抗氧化性
铬硅共渗	Cr，Si	奥氏体	提高耐磨性、耐蚀性和抗氧化性

从20世纪70年代以来，很多现代材料表面工程技术（如各种气相沉积、高能束、离子注入及热喷涂等）得到了迅速发展及应用。但是，国内外统计结果及专家预测表明，表面化学热处理是仅次于涂装（paint）和电镀（electroplating）的目前最为广泛的表面改性技术并将占有不可替代的地位。这是因为与其他表面技术相比，化学热处理具有以下特点：

1）绝大多数化学热处理形成的表面改性层与基体没有明显的界面（如渗碳层，渗氮层等），表面化学物层与其基体以冶金结合。因此，化学热处理表面处理层与基体的结合强度要比镀/涂层高得多。

2）通过选择合适的渗入元素及改变工艺条件（如温度、时间等），化学热处理可以形成很大的渗层深度范围，从几十个微米到几个毫米以满足不同的应用条件。

3）一些化学热处理方法可原位形成表面复合处理层，即表面化合物层及其底下的扩散层，以获得高的表面耐磨性或耐腐蚀性和很高的承载能力。同时，大多数化学热处理技术（如渗碳，渗氮等）还可以在表面处理层中引入残余压应力以提高材料的疲劳性能。

4）与许多近代表面工程技术相比（如离子注入，气相沉积及高能束技术等），化学热处理一般具有成本低、不受工件几何形状及尺寸限制的特点。

但是必须指出：多数传统的化学热处理工艺较复杂，处



理周期长，耗能高。有一些化学热处理工艺（特别是液态处理）还对环境造成污染，工作条件较差。近年来一些新工艺不断涌现，在很大程度上克服了上述化学热处理的不足之处。例如，等离子化学热处理不但能提高渗速及渗层质量，还能有效地减少气体使用量及废气的排放。

本篇介绍工业上广泛使用的渗碳、碳氮共渗、渗氮、氮碳共渗、渗硼、渗硫、渗金属等工艺。同时对有色金属的化学热处理及等离子体化学热处理另列专节讨论。

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第2章　化学热处理原理

化学热处理方法众多，所用渗入介质及其反应各异。但是根据化学热处理中的基本物理化学过程，一切渗入化学热处理的过程都可以分为三个互相衔接而又同时进行的过程：①渗剂中的反应（如分解形成渗入元素的活性原子）；②相界面反应（如活性原子的吸附与吸收）；③金属中的反应（如扩散与化合物形成）。本章主要讨论扩散渗化学热处理的原理及其过程，为后续章节的介绍奠定必要基础。

1　渗剂中的物理化学过程

1.1　渗剂中的化学反应

金属化学热处理的介质可以是固体、液体、气体或等离子体。扩散渗化学热处理得以进行的必要条件是渗剂能在一定条件下提供足够的渗入元素的活性原子。活性原子或活性物质通常由渗剂中的化学反应提供。主要的化学反应类型包括：

1）置换反应　例如钢铁粉末渗铝时，渗剂中的 NH_4Cl 与钒铁反应生成活性物质 $AlCl_3$，其后它与钢进行置换反应生成活性［Al］原子，即

$$AlCl_3 + Fe = [Al] + FeCl_3 \tag{9.2-1}$$

2）还原反应　例如钢铁粉末渗铬的反应

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2[Cr] + Al_2O_3 \tag{9.2-2}$$

3）氧化反应　例如钢铁固体渗碳的反应

$$2C(固) + O_2 = 2CO \quad 或 \quad C(固) + O_2 = CO_2 \tag{9.2-3}$$

4）热分解反应　例如钢铁气体及低压渗碳的反应

$$CH_4 = [C] + 2H_2 \quad 或 \quad C_2H_2 = 2[C] + H_2 \tag{9.2-4}$$

1.2　催化剂的作用

催化剂是一种能提高或降低反应温度，而其本身的组成、数量和性质在化学反应前后不变的物质。例如，甲烷的热分解反应［式（9.2-4)］在温度600℃以下不能进行，而在镍质催化剂存在时，甲烷就可以开始热分解反应。又如在低压渗碳时，乙炔只有在金属表面催化作用下才能分解出活性碳原子。催化剂提高热分解反应的本质是：通过它吸附反应物，降低其反应的活化能。

2　化学热处理中的相界面反应

相界面反应指的是介质中的活性组分与工件表面碰撞，产生物理吸附或化学吸附，溶入或形成化合物。相界面（固/气或固/液界面）反应通常包括吸附、吸收和解吸3个连续交叉的过程。

固体原子间有较强的吸引力。和内部原子相比，固体表面的原子处于力的不平衡状态，因而对周围的质点具有吸引力。当周围质点与固体表面碰撞时，就会被固体表面的原子吸附在表面上，而使固体表面的自由能降低。吸附可以分为两大类：物理吸附和化学吸附。在吸附过程中有电子转移或化合物形成的吸附称为化学吸附。反之称为物理吸附。

化学热处理过程中金属表面和渗剂界面发生复杂的吸附和解吸过程。现以渗碳气氛中CO与钢铁表面的相互物理化学作用为例说明如下。

渗碳剂中一氧化碳分解为活性碳原子和二氧化碳的反应为

$$2CO = [C] + CO_2 \tag{9.2-5}$$

该反应的实质是一个CO分子从另一个CO分子夺取一个氧原子而生成 CO_2，同时析出一个活性碳原子。这必然要破坏一个CO分子的C—O键，而碳和氧之间的结合力是很强的，如果单靠气体中两个CO分子之间的碰撞来破坏C—O键，完成CO的分解过程是几乎不可能的。因为在气相中进行上述反应需要很高的激活能，反应速度极小。当有金属铁存在时，CO被铁的表面吸附，则CO的分解反应能快速进行。当CO分子通过气相中的扩散，接近或碰撞铁的表面并被吸附。其中C和O分别吸附在两个相邻的铁原子上。在铁的晶体中相邻原子核的间距为0.228 nm，比CO分子中的核间距（0.115 nm）差不多大一倍。因此，当发生化学吸附时，C—O的结构变形很大，削弱了C与O之间的结合力，为破坏C—O键创造了有利的条件。当气体中另一个CO分子碰撞到已被铁表面吸附的、结合力已削弱的CO分子时，这种附加的撞击力能使CO分子发生分解作用，即析出活性碳原子和生成 CO_2 分子，其反应式可表示为：

$$Fe \cdot CO_{(吸附)} + CO_{(气)} \rightarrow Fe \cdot [C]_{(吸附)} + CO_{2(气)} \tag{9.2-6}$$

表面吸附的碳即刻溶入 γ-Fe 内形成固溶体，并在碳浓度差的作用下由表面向里扩散，而 CO_2 在浓度差的作用下向渗碳炉气内扩散。固相表面吸附的必要条件是其表面必须清洁。所以，工件在化学热处理前必须认真清除其表面的锈斑和各种污物。此外，如果活性原子只吸附而不能被金属表面吸收，那么吸附原子仍不能溶解于表层金属。例如，碳不能溶解于铜中，钢体表面镀一层铜可以防止零件渗碳。因为铜阻断了碳的吸收过程。因此局部镀铜可以用来防止该部位渗碳。

3　吸收原子在金属中的扩散

吸收于表面的活性原子在金属表面形成固溶体或化合物。活性原子在表面的高浓度与在内部的的低浓度形成浓度差。这一浓度差提供了被吸收原子向内部扩散的动力。

3.1　扩散过程的宏观规律

原子在金属中扩散的基本规律可以用Fick定律来描述。Fick第一定律指的是单位时间通过单位面积的扩散物质的量（扩散通量）正比于垂直于该面积方向上扩散物质的浓度梯度，而扩散方向与浓度增加的方向相反。对于简单的一维扩散问题，Fick第一定律由下式表示：

$$J = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \tag{9.2-7}$$

式中，J 为扩散通量；D 为扩散系数；$C(x, t)$ 为距表面深度为 x 处，经扩散时间 t 后扩散物质的浓度。负号表示扩散向低浓度方向进行。

Fick第二定律描述的是单元体积内扩散物质累积的速率应等于单位时间内扩散入该单元体积的物质的量减去扩散出该单元体积物质的量。对于一维扩散，如果扩散系数与浓度无关，Fick第二定律可表示为

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{9.2-8}$$

一般情况下，获得式（9.2-7）和式（9.2-8）的解析解是困难的，只能用计算机数值计算获得数值解。当工件表面为近似平面，渗入元素在基体表面的浓度为 C_s 并保持恒定，扩散系数与浓度无关时，化学热处理的扩散问题可简化为一维

问题，扩散方程的解为

$$C(x,t)=(1-\mathrm{erf_c}\frac{x}{2\sqrt{Dt}})(C_s-C_0) \qquad (9.2\text{-}9)$$

式中，C_0 为基体金属含有渗入元素的原始浓度；$\mathrm{erf_c}$ 为高斯误差函数。

实际中常定义渗入元素的浓度达到某浓度 C 的深度为扩散层的深度。当 C，C_0 和 C_s 和 D 为常数时，由式（9.2-9）可导出

$$X=K\sqrt{Dt} \qquad (9.2\text{-}10)$$

式中，K 为常数；X 为扩散层的深度。

式（9.2-10）说明在给定条件下，扩散层的深度和扩散时间的平方根成正比，称为抛物线规律。显然，渗层厚度在初期增长很快，但时间越长，增长速度越慢。因此在化学热处理中过多地延长处理时间意义不大。

通常，扩散系数 D 与扩散温度 T 呈指数关系，即

$$D=D_0\mathrm{e}^{-E/RT} \qquad (9.2\text{-}11)$$

式中，E 为扩散激活能；D_0 为频率因子；R 为气体常数；T 为热力学温度。

E 和 D_0 在一定条件下均为常数，它决定于渗入元素和被渗入元素之间的结构和性质。可见，温度升高时，扩散系数呈指数增长，对提高渗入元素的扩散速度有重大意义。因此，在制订化学热处理工艺时，为了缩短工艺时间、降低成本，在不损害产品质量和降低设备使用寿命的前提下，宜采用高的工艺温度。例如当真空渗碳温度从 930℃ 提高到 1 050℃时，渗碳时间将减少 40%左右。

3.2 反应扩散和渗层的显微组织

渗入元素渗入金属基体后，与基体形成连续固溶体的称为纯扩散，而伴随着化合物产生的扩散称为反应扩散。反应扩散层的形成机理比纯扩散要复杂得多。一般情况下，如果活性原子在所渗入金属中有一定固溶度，则反应扩散包括两个过程：活性原子首先在金属表面形成固溶体；然后当溶质原子的浓度达到其固溶度极限时，在表面形成中间相或化合物。通常可借助渗入元素和基体金属的相图来研究渗入元素扩散的性质和渗层形成的机理。图 9.2-1a 为 $A-B$ 二元合金相图，图 9.2-1b 为渗层中浓度和厚度的变化。

扩散温度为 T_0 时，B 渗入 A 内并形成 α 固溶体。随着时间的延长，扩散层的厚度逐步增大，渗层表面的含 B 量连续增高。当扩散时间为 t_1 时，渗层的厚度达到 d_1，表面含 B 量达到 a，即表层固溶体的饱和平衡浓度。当吸收 B 原子的速度大于其向内扩散速度时，渗层表面 B 元素浓度会大于 a 而跃迁到 b，则在渗层的表面会形成以化合物 A_xB_y 为基的 β 固溶体（注意不会形成 α+β 的两相区，原因后述）。此后，随着 B 原子的不断被吸收-扩散，β 相表面含 B 浓度不断提高，直至 c 点为止，此时，在扩散层内依次形成：表面为 β 相，次层为 α 相。α 和 β 相的深度见图 9.2-1b。可见，二元系反应扩散的基本特征是扩散区域内不存在两相区，而在每个相区内沿着扩散方向都存在着浓度梯度。上述现象可用相律来解释：$f=c-p+2$（式中 f 为系统的自由度；c 为组元数；p 为相数）。因此当二元系在恒温、恒压下扩散时，$f=c-p$。单相时 $f=1$，说明该相的浓度是可以改变的，扩散过程可以发生。然而若出现平衡共存二相时，$f=0$，意味着每一相的浓度不能改变，因此扩散在此区域中不能发生。同理，多元合金的反应扩散也可借助多元相图进行分析。

渗层的组织结构亦可通过相图分析大致决定。图 9.2-2 是对应于图 9.2-1a 的扩散层组织示意图。扩散后的冷却快慢不同，渗层组织可能不同。图 9.2-1b 为扩散后快冷，相和相在冷却时的析出被抑制，室温时的组织与高温扩散后的组织相同。如果扩散后缓慢冷却，成分在 $0-d$ 之间的渗层无变化；成分在 $d-a$ 之间的渗层层中析出 β 相小颗粒；成分在 $b-c$ 之间的渗层中析出 α 相小颗粒。图 9.2-2b 为扩散后慢冷后的渗层组织的示意图，但在实际金相观察时很难发现 α 相与基体的界面。

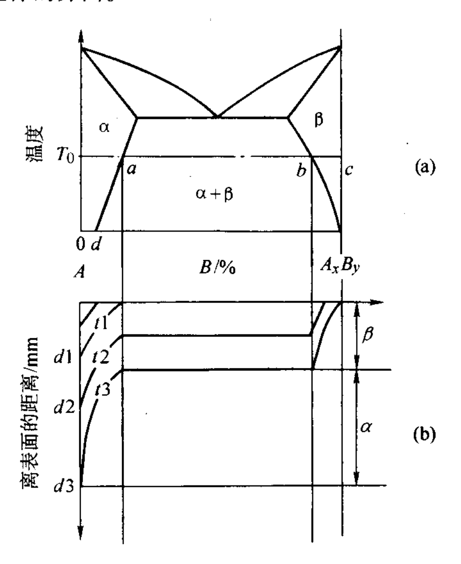


图 9.2-1

（a）$A-B$ 合金的部分相图

（b）渗层中 B 元素浓度沿渗层厚度的变化

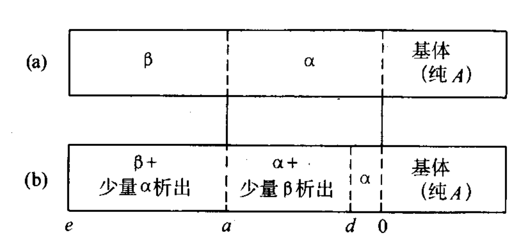


图 9.2-2 对应图 9.2-1 扩散层组织示意图

（a）扩散后快冷；（b）扩散后慢冷

应当指出的是，扩散的温度和时间不同，渗层的组织可能也不同。例如，如果扩散处理的温度在共析温度以上（如本篇第 4 章中的碳氮共渗），扩散后快冷时奥氏体会转变成马氏体，因此室温的组织也不同于高温扩散后的组织。还应当指出的是，以上讨论只考虑了被渗金属为纯金属的最简单的情况。在化学热处理实践中很少使用纯金属，因此在渗层的扩散层中往往有合金碳化物或氮化物等析出相形成。例如，渗氮钢中往往含有 >1.5% Cr，因此扩散层中含有很多 CrN 析出物而形成有效的析出硬化。

4 提高化学热处理速度的方法

化学热处理过程中介质（渗剂）的分解、活性原子在界面的吸收和向内的扩散是三个彼此配合并相互交叉的过程。其中，渗剂的分解是前提，通过渗剂的分解为工件表面提供充足的活性原子。如果活性原子太少，吸收后的表面浓度低，渗层浓度梯度小，扩散速度慢；如果活性原子太多，则多余的活性原子将在表面结合成分子，阻碍工件表面继续吸收活性原子。例如在气体渗碳时如果渗碳气氛的活度太高，则多余的活性碳原子会形成阻碍渗碳的炭黑。同时，吸收和扩散的速度也应协调。如果吸收太慢，供不应求，会使扩散速度下降；如果吸收太快，来不及扩散，对渗层的组织结构和深度也有不利的影响。例如渗碳时如果渗碳介质活性很高，表面吸收活性碳原子也很快，而碳扩散较慢，则会在渗

层中形成网状或块状碳化物。由于多种因素的影响，实际生产中这三个过程难以完全平衡，而化学热处理的速度取决于其中最慢的一个，这个过程也就是化学热处理中的控制因素。为了提高化学热处理过程的速度和产品的质量，必须对化学热处理的全过程进行分析，找出影响渗层形成速度和渗层质量的因素并加以改善。可从如下诸方面考虑提高渗层形成速度和渗层质量的措施。

4.1　适当提高工艺温度

式（9.2-11）表明物质的扩散系数和温度呈指数关系增长，即提高温度能有效地提高化学热处理过程中原子在固体中的扩散速度。但是温度的提高可能会降低产品的质量（如晶粒长大）和损坏化学热处理设备。因而温度的提高对一般化学热处理通常是有限的。但是，近年来发展起来的低压渗碳（或真空渗碳）可以克服以上的局限而使用较高的渗碳温度（大约为 1 050℃）。

4.2　优化工艺

（1）多元共渗

可以采用多元共渗工艺来提高渗层的质量和加快形成速度。例如，铬铝共渗与单独渗铬比较，具有渗速快和渗层厚且不易剥落的优点，而且可以成倍地提高渗层的抗氧化性能。碳氮共渗或氮碳共渗与单一渗碳或单一渗氮相比，均具有渗速快和渗层性能好的优点。例如，氮碳共渗形成 0.5 mm 渗层只要 3～4 h，而渗氮则需几十小时。由于碳的加入，共渗化合物的韧性与耐磨性均优于单一渗氮层。同时，碳氮共渗的温度比渗碳低，有利于渗后直接淬火并降低淬火变形。

（2）强渗-扩散

从前述的化学热处理三个基本过程可知，为了尽快建立渗入元素在被渗入金属表层的浓度梯度从而提高渗速，所使用渗剂的活性必须很高。但是在化学热处理的中、后期，表面吸收活性原子的能力下降，造成多余的活性原子并在表面形成阻碍继续渗入的物质（如炭黑）或性能很差的化合物（如渗氮时形成的厚白亮层）。同时，也会造成过高的表面浓度及过陡的浓度梯度。上述矛盾可以采用强渗－扩散（boost diffusion）的工艺过程来解决，即在处理的初期采用高的渗剂活性进行强渗，然后提高工艺温度，降低渗剂活性进行扩散。

4.3　采用催渗办法

（1）化学催渗

化学催渗的应用主要有两大方面。

1）通过洁净和消除钝化膜来改变工件表面的活性状态，增加活性原子的吸收能力。如采用 NH_4Cl、CCl_4 等的洁净氮化法。

2）用化学触媒或降低气氛中有害气体分压来改变反应过程的机制及热力学、动力学条件，增加渗剂活性和活性原子浓度。如固体渗碳剂中加碱金属盐类物质作活化剂以提高渗剂活性；在采用 NH_3 渗氮或氮碳共渗时添加少量的含氧气体，氧与氨分解产生的氢反应形成水，从而提高了炉气中氮的相对分压。

（2）物理催渗

物理催渗主要是通过各种物理场来加速化学热处理过程，主要包括以下几个方面：

1）真空法　在真空或低压条件下，一些渗剂更容易分解出活性原子。同时真空状态可以消除或防止零件表面的氧化，提高其吸附及吸收活性原子的能力。而且真空炉可在较高温度下长期使用，因此可适当提高处理温度。真空或低压渗碳可显著缩短处理时间，提高渗层质量而成为 21 世纪最具竞争力的渗碳工艺（详见本篇第 3 章）。

2）等离子体　在等离子体化学热处理时，在电场的作用下，离子轰击金属表面，不仅净化活化工件表面，而且离子溅射也使表层晶体缺陷增加，使活性原子的吸附、吸收及扩散加快，从而显著提高化学热处理速度。同时又具有低压处理的特点（详见本篇第 9 章）。

3）流态化床　流态化床技术利用惰性材料离子快速加热工件，因此工件可在极短时间内加热到化学热处理所需温度。同时不断运动的粒子也可以在一定程度上去掉工件表面的氧化膜从而促进渗剂活性原子的吸附与吸收。

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
罗家明（装甲兵工程学院）
李晨曦（装甲兵工程学院）
李小英（装甲兵工程学院）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第3章 钢的渗碳

许多工件（例如齿轮、轴承等），要求高的表面硬度、高的耐磨性和高的接触疲劳强度，而心部又具有高的韧性。这些要求很难采用单一的均匀材料同时达到。许多情况下，可以对普通低碳钢或低碳合金钢进行渗碳处理来达到上述要求。

钢的渗碳（carburising）是将工件置于渗碳介质中加热到奥氏体状态保温使碳原子渗入表层而获得高的表层碳含量和碳浓度梯度层的化学热处理工艺。低碳钢或低碳合金钢渗碳后，表层变成高碳，而心部仍为低碳。经淬火、低温回火后，表面层获得高硬度、高耐磨性和疲劳抗力，心部仍保持足够的强度和韧性。

渗碳是化学热处理中最古老但是目前应用最广泛的工艺。据估计渗碳热处理的工件要占所有化学热处理工件的70%左右。这主要是由于渗碳是成熟的化学热处理中惟一能形成很厚（可达3~4 mm）处理层的技术。因此渗碳可以显著地提高表面处理层的承载能力。同时，与大多数化学热处理层相比，渗碳层的浓度梯度平缓，抵抗表层脆性剥落的能力要高得多。

渗碳应用十分广泛，主要应用包括汽车、拖拉机的齿轮和活塞销，船舶、轧钢机和矿山机械的大型重载齿轮以及要求高接触疲劳强度的滚动轴承等。

依据所使用的渗碳介质的状态，可以将渗碳分为气体渗碳、液体渗碳、固体渗碳和离子渗碳。气体渗碳具有碳势可控、生产率高、劳动条件好和可以直接淬火等优点，因此应用最广。本章重点讨论气体渗碳，对其他渗碳的工艺仅略作介绍。

1 渗碳的基本工艺参数

无论采用气体、液体或固体介质渗碳，渗碳温度、时间和碳势都是渗碳过程中重要的工艺参数。

1.1 渗碳温度

渗碳温度是渗碳工艺中极为重要的参数。由式（9.2-11）可知，温度升高时，扩散系数呈指数增长。因此，渗碳温度越高，扩散速度越快，渗层越深。但温度过高会造成奥氏体晶粒粗大，从而降低零件的力学性能（特别是韧性），并增加工件变形，降低设备寿命。目前常用的气体渗碳温度为920~950℃，真空渗碳和离子渗碳使用较高的温度（950~1 050℃），以缩短工艺时间、降低成本。

1.2 渗碳时间

达到一定渗碳深度所需要的时间可根据渗碳温度、介质的碳势、渗碳工艺方法、渗碳件钢种等，利用本篇第2章介绍的扩散方程进行计算。在实际生产中，渗碳层深度可以利用下式进行估算：

$$X = k\sqrt{t} \qquad (9.3\text{-}1)$$

式中，X 为渗碳层深度，mm；t 为渗碳时间，h；k 为比例系数或渗层深度因子，常用渗碳温度下渗层深度因子的值见表9.3-1。

表9.3-1 常用渗碳温度下渗层深度因子的值

温度/℃	875	900	925
k/mm·h$^{-1/2}$	0.34	0.41	0.52

1.3 碳势及其控制

碳势（carbon potential）是表征含碳气氛在一定温度下与钢件表面处于平衡时可使钢表面达到的碳含量。为了获得最佳的性能，必须严格控制渗层表面碳浓度。

碳势一般可用低碳钢薄片测量。将厚度小于0.1 mm的低碳钢箔置于渗碳介质中施行穿透渗碳后，测定钢箔的碳含量，其数值即等于此渗碳介质在该渗碳温度下的碳势。这种碳势的测量方法常采用作为标定其他碳势测量方法的标准方法。

碳势越高，渗碳能力越强，渗入速度越快，渗层厚度越大，渗层浓度越高，浓度梯度也大。但是，当炉内碳势高于渗碳表面的吸碳能力时，在工件表面会形成炭黑，反而使渗碳速度下降，渗层厚度也会减小。因此碳势的测定、控制和调节对保证渗碳质量和提高渗碳速度有着非常重要的作用。

2 气体渗碳

2.1 气体渗碳气氛

根据渗碳气体的来源和制备过程，气体渗碳的气氛主要有如下三种：吸热式可控气氛渗碳、氮基气氛渗碳和滴注式气体渗碳。

（1）吸热式可控气氛

吸热式可控气氛渗碳炉内气氛由吸热式气体加富化气组成。吸热式气体（endothermic gas）是将可燃性气体（如液化石油气、天然气等碳氢化合物）和少量空气混合后，送入吸热式气体发生器。在触媒的作用下，并借助外加热源，使混合气在950~1 050℃的条件下反应，获得吸热式可控气体。吸热式气体的实际组成是以 CO、H_2、N_2 为主，并含有少量或微量 CH_4、CO_2、H_2O 和 O_2 等。几种常见吸热气氛的成分见表9.3-2。

表9.3-2 几种吸热式气氛的组成

原料气	混合比（体积比）（空气:原料气）	气氛组成（体积分数）/%					
		CO_2	H_2O	CH_4	CO	H_2	N_2
天然气	2.5	0.3	0.6	0.4	20.9	40.7	余量
城市煤气	0.4~0.6	0.2	0.12	0~1.5	25~27	41~48	余量
丙烷	7.2	0.3	0.6	0.4	24.0	33.4	余量
丁烷	9.6	0.3	0.6	0.4	24.2	30.3	余量

吸热式气体的碳势很低。用吸热式气体渗碳时，炉内渗碳气氛由吸热气体和由碳氢化合物组成的富化气构成。一般采用甲烷或丙烷作为富化气来增强炉内碳势和补充渗碳时的碳势损失。由吸热式气体和富化气组成的炉气的碳势有良好的可控性，故称为可控气氛。吸热式气氛多用于连续式炉或密封箱式炉。

必须指出吸热式渗碳气体中的 H_2 和 CO 含量已超过了在空气中的爆炸极限，因此只能在炉温大于 760℃才可以通入渗碳气氛，否则易发生爆炸。炉体应密封完好，炉口应点火以防止 H_2 和 CO 外泄。

(2) 氮基气氛渗碳

20世纪70年代由于石油天然气的价格上升，以及氮基气氛可省去吸热式气体发生装置的技术优势，氮基气氛（nitrogen-based atmosphere）渗碳得到了发展与应用。氮基气氛渗碳是以纯氮为载气，添加碳氢化合物进行气体渗碳的方法。几种典型氮基渗碳气氛的成分如表9.3-3所示。氮基气氛渗碳的显著特点是不需要气体发生装置，能耗低、节省天然气，安全、无毒等。

表 9.3-3 几种典型氮基渗碳气氛的成分（体积分数）

原料气	炉气成分/%					碳势	备注
	CO_2	CO	CH_4	H_2	N_2		
$N_2+C_3H_8$（或甲烷）	0.024 0.01	0.4 0.1	15	—	—	—	渗碳扩散
N_2+CH_3OH+富化气	0.4	15~20	0.3	15~20	余量	—	Endomix 法 及 Cabmaag II 法
N_2+（CH_4、空气）	—	11.6	6.9	32.1	49.4	0.83	CAP 法，CH_4 与空气体积比=0.7
N_2+（CH_4、CO_2）	—	4.3	2.0	18.3	75.4	1.0	NCC 法，CH_4 与 CO_2 体积比=6.0

表9.3-3所列气氛中，N_2+CH_3OH+富化气最为典型。当富化气采用甲烷或丙烷时，即 Edomix 法，多用于连续式炉。而富化气为丙酮或乙酸乙酯时，即为 Cabmaag II 法，一般用于滴注式周期式炉。通过调节气氛中加入的碳氢化合物的量来达到氮基渗碳气氛的碳势控制。与吸热式气氛不同，氮基渗碳气氛中氮含量可高达80%左右，而可燃气体只有20%。

(3) 滴注式气体

滴注式（drip feed）气体渗碳是把有机液体滴入高温渗碳炉内裂解后产生的气体作为渗碳介质来渗碳。常用有机滴剂有含氧有机滴剂和煤油。作为渗碳介质，对有机滴剂的要求是热分解后能产生的气体体积（产气量）大；碳氢（原子数）比大于1；碳当量（产生 1 mol 活性碳所需的有机液体的质量）较小；气氛中 CO 和 H_2 的含量稳定等。几种常用的有机溶剂的碳氢比和碳当量如表9.3-4所示。表9.3-5列出了常用有机溶剂在不同温度下的分解产物。

表 9.3-4 几种常用有机溶剂的碳氢比和碳当量

名称	分子式	高温下热分解式	碳氢（原子数）比	碳当量 $g\cdot mol^{-1}$	用途
甲醇	CH_3OH	$CH_3OH\to CO+2H_2$	1		稀释剂
乙醇	C_2H_5OH	$C_2H_5OH\to[C]+CO+3H_2$	2	46	稀释剂
乙酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5$	$CH_3COOC_2H_5\to2[C]+2CO+4H_2$	2	44	稀释剂
异丙醇	C_3H_7OH	$C_3H_7OH\to2[C]+CO+4H_2$	3	30	稀释剂
丙酮	CH_3COCH_3	$CH_3COCH_3\to2[C]+CO+3H_2$	3	29	稀释剂
乙醚	$C_2H_5OC_2H_5$	$C_2H_5OC_2H_5\to3[C]+CO+5H_2$	4	24.7	稀释剂

表 9.3-5 几种常用有机溶剂在不同温度下的分解产物

名称	温度/℃	分解产物的成分/%					
		CO_2	CO	H_2	CH_4	C_mH_n	O_2+N_2
甲醇	950	0.2	32.4	66.2	0.60	0.6	
	850	0.6	31.4	64.8	1.74	1.44	
	750	1.8	29.5	61.4	3.37	3.93	
乙醇	950	1.0	30.7	53.7	11.7	0.3	
	850	1.5	29.3	49.3	13.6	0.7	
	750	1.7	26.2	49.8	14.2	0.9	
异丙醇	950	0.8	28.2	47.8	18.5	3.2	
	850	1.0	24.5	44.3	20.8	7.3	
	750	1.5	21.6	40.5	22.6	8.8	



续表 9.3-5

名称	温度/℃	分解产物的成分/%					
		CO_2	CO	H_2	CH_4	C_mH_n	O_2+N_2
醋酸甲酯	950	1.5	46.6	38.2	10.3	0.3	
	850	2.5	41.3	35.2	13.3	0.4	
	750	3.1	40.5	33.8	14.2	0.6	
煤油	925	0.4～2.2	1.2～4.6	37～46	40～56	1～2	0.4～0.8
	800	0.4～1.2	0.2～1.8	19～26	38.4～47.3	20～29	0.4～7.3
苯	925	1.4	15.9	62.1	10.3	1.2	8.1

最典型的滴注剂一般以甲醇为稀释剂，而渗碳剂为乙酸乙酯、丙酮或煤油。滴注式渗碳具有设备投资小，成本低的特点，在我国获得广泛应用。但滴注式渗碳也有其自身的不足之处，如碳势不易精确控制、石墨沉积及渗碳质量重现性差等。

(4) 直生式气体渗碳

为了进一步降低成本，Ipsen公司近年来开发了一种称为Supercarb的气体渗碳或称为直生式气体渗碳[3]。该技术所用渗碳气氛由富化气＋氧化性气体直接通入渗碳炉内形成。常用富化气为：天然气、丙烷、丙酮、异丙烯、乙醇、丁烷、煤油等。氧化性气体可采用空气或CO_2。富化气与氧化性气体在炉中反应形成渗碳反应所需CO。

直生式气体渗碳的主要特点是设备投资少，原料气要求低，气体消耗量低于吸热式气氛渗碳。碳势控制虽然没有吸热式气氛容易，但是随着气体碳势测量技术及计算机控制技术的成熟而得到提高。

2.2 气体渗碳过程中的化学反应

和一般化学热处理过程一样，渗碳可分为三个过程：①渗剂中形成CO、CH_4等渗碳组分；②渗碳组分传递到工件表面，在工件表面吸附、反应，产生活性碳原子渗入钢铁表面，其他反应产物（如CO_2和H_2O）离开工件表面；③渗入工件表面的碳原子向工件内部扩散，形成一定浓度梯度的渗碳层。

对于不同的渗碳方法，如前一节所述，其获得CO、CH_4等渗碳组分的方式可能不同，然而，考查表9.3-2、表9.3-3和表9.3-5，无论是吸热式气氛渗碳、氮基气氛渗碳还是滴注式气体渗碳，尽管相对含量可能不同，气体渗碳气氛中的气体组分是相似的，由CO，N_2，H_2，CO_2，CH_4，H_2O和O_2组成。其中CO和CH_4起增碳作用，其他的起脱碳作用。H_2O和O_2可能在渗碳时由渗碳化学反应产生，而N_2为惰性气体只起稀释作用。CO、CO_2、H_2和H_2O含量受到下述可逆水煤气反应控制：

$$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2 \qquad (9.3\text{-}2)$$

一般认为该反应是炉气中最快的反应，其平衡条件容易达到。由式（9.3-2）还可知当CO和H_2含量恒定时，H_2O和CO_2的含量将同时增加或减少。

在气体渗碳炉中可能同时发生的反应很多，但生成活性碳原子的主要化学反应为

$$2CO \rightleftharpoons [C]+CO_2 \qquad (9.3\text{-}3)$$

$$CO+H_2 \rightleftharpoons [C]+H_2O \qquad (9.3\text{-}4)$$

$$CO \rightleftharpoons [C]+0.5O_2 \qquad (9.3\text{-}5)$$

一般认为，上述反应的平衡条件易于达到。因而在大多数情况下，上述反应处于平衡状态。气体渗碳中的活性碳原子主要由CO气体组分提供。消耗的CO气体将由不断补充渗碳气氛（维持一定的流速）和加入富化气（如甲烷或丙烷、丁烷等）提供。一般来说，所有碳氢化合物气体分解反应的主要产物都是甲烷。甲烷则通过下述反应使脱碳性气体（CO_2和H_2O）转变成CO和H_2，促进上述式（9.3-3），式（9.3-4）和式（9.3-5）渗碳反应向右进行，增加气氛的碳势：

$$CH_4+CO_2 \longrightarrow 2CO+2H_2 \qquad (9.3\text{-}6)$$

$$CH_4+H_2O \longrightarrow CO+3H_2 \qquad (9.3\text{-}7)$$

由于富化气的加入，炉气中CH_4的量较高。上述生成CO的化学反应速度较慢，通常式（9.3-6）和式（9.3-7）的反应很难达到平衡。在一般渗碳条件下，炉气中CH_4含量将减少而H_2含量升高。但是，相对于CH_4按式（9.3-6）和式（9.3-7）的缓慢分解，渗碳气体的流速相对较高，所以H_2浓度的增加是极为有限的。通常气体渗碳气氛中的CO和H_2组分在渗碳过程中浓度变化不大。但是在对面积（可以是多个工件的总面积）大的工件渗碳时，初期碳的需求量较大，CO含量可能有1～3%（vol）的下降，而H_2组分的含量则有所提高［由式（9.3-6）和式（9.3-7）提供］。

2.3 炉气碳势的测量与控制

气体渗碳的特点之一是气氛中的碳势易于测量、调节和控制，因而常称可控气氛渗碳。可控气氛通常由两部分组成：其一是渗碳力强的富化气，如甲烷、丙烷、丁烷等（滴注式渗碳的富化气则由液态碳氢化合物热分解产生）；其二是渗碳力弱的稀释气（如吸热式气体、氮基渗碳气体等）。渗碳炉内稀释气的流量通常保持恒定，碳势的控制可通过测量气氛的碳势和调节富化气的通入量来达到。

测量碳势的方法较多，主要有两大类：其一是前面1.3节介绍的钢箔称重法。该法简单且精度高，但不能连续自动测定炉内碳势；其二是用基于现代物理化学原理的自动测量方法来监测气氛中某一组分：用露点分析法监测水蒸气，红外线分析仪法监测CO_2或氧探头法监测氧。

(1) 露点仪分析法

露点是指水蒸气在一定压力下凝结成水的温度。露点仪的原理是平衡反应式（9.3-4）。该反应的平衡关系可表示为

$$a_c = k_1\frac{P_{CO}P_{H_2}}{P_{H_2O}} \qquad (9.3\text{-}8)$$

式中，P_{CO}为炉气中CO的分压；P_{H_2}为炉气中H_2的分压；$k_1=1/K_1$，K_1为反应式（9.3-4）的平衡常数；a_c为碳的活度。

反应的平衡常数（K）可通过计算该反应的Gibbs自由能变化获得，奥氏体中碳的活度（a_c）和碳含量（x_C）有如下的关系式：

$$\ln a_c = \ln m+(9\,167m+5\,093)/T-1.867 \qquad (9.3\text{-}9)$$

式中，$m=(4.65x_C)/(100-x_C)$；T为热力学温度。

从式（9.3-8）和式（9.3-9）可获得碳势（奥氏体中平



衡碳含量）和碳的活度的关系。气氛的碳势决定于气氛中的CO，H_2 和 H_2O 的分压。实践中，对于某一特定气体渗碳气氛（如吸热式可控气氛），CO和 H_2 的含量通常维持基本恒定，因此 H_2O 的含量间接决定了碳势。水蒸气的含量可由它的露点（水蒸气在一定压力下凝结为水的温度）来表示，测量露点可以间接得出碳势。

生产中常用的是氯化锂露点仪法。氯化锂是吸湿性盐，其导电性能随其吸收的水分的程度而改变，利用它的这一原理制成感湿元件可以实现碳势的自动测量。在用露点仪法测量和控制炉气中的碳势时，应注意炉气中碳势和露点的关系和气氛的组成和渗碳温度有关。图 9.3-1 和图 9.3-2 分别显示由甲烷和丙烷制成的吸热式气氛中碳势与露点间的关系。

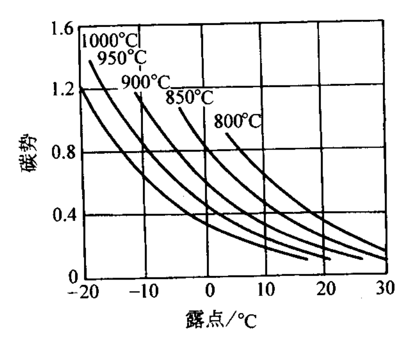


图 9.3-1 由甲烷制成的吸热式气氛中碳势与露点的关系

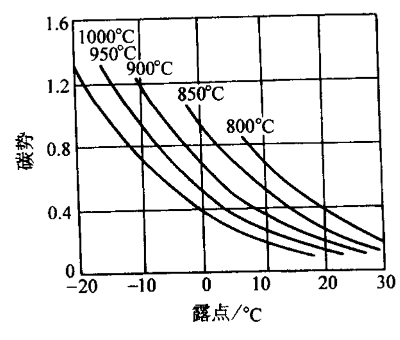


图 9.3-2 由丙烷制成的吸热式气氛中碳势与露点的关系

（2）CO_2 红外线分析仪法

该方法的原理是平衡反应式（9.3-10），其平衡关系为

$$a_c = K_2 \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \tag{9.3-10}$$

式中，P_{CO_2} 为炉气中 CO_2 的分压；$k_2 = 1/K_2$，K_2 为反应式(9.3-10)平衡常数。

由上节的讨论可知，炉气中的碳势和碳的活度有直接的关系[见式(9.3-9)]。因此，炉气中的碳势由CO和 CO_2 决定。由于CO含量恒定，所以 CO_2 含量惟一地决定了碳势。

常用 CO_2 红外线分析仪法测量 CO_2 含量。它是利用透过 CO_2 的特定波长的红外线强度(相对于入射强度)随 CO_2 含量而变的特点制成。炉气中碳势和 CO_2 含量之间的关系与渗碳气氛的组成和渗碳温度有关。图 9.3-3 和图 9.3-4 分别显示由甲烷和丙烷制成的吸热式气氛中碳势与 CO_2 含量之间的关系。

（3）氧探头法

氧探头法的测量原理是建立在平衡反应式(9.3-5)。该反应的平衡关系为：

$$a_c = k_3 \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2}} \tag{9.3-11}$$

式中，P_{O_2} 为炉气中 O_2 的分压；$k_3 = 1/K_3$，K_3 为反应式(9.3-5)的平衡常数。

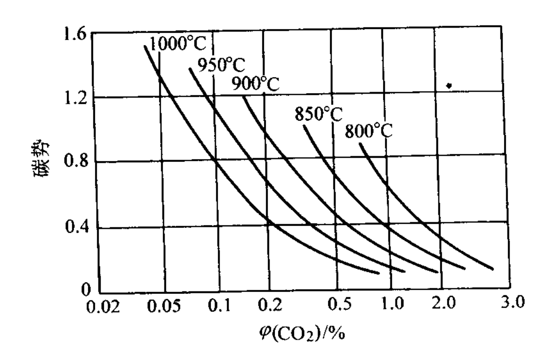


图 9.3-3 由甲烷制成的吸热气氛中碳势与 CO_2 含量之间的关系

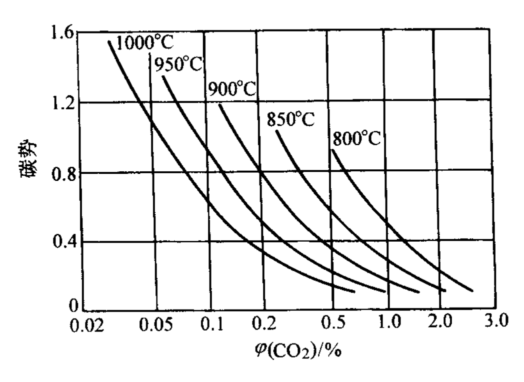


图 9.3-4 由丙烷制成的吸热气氛中碳势与 CO_2 含量之间的关系

当CO含量恒定时，式（9.3-11）表明炉气中的碳势仅取决于炉中微量氧含量。常用氧化锆固体电池测量炉气中的氧分压（一般为 $10^{-14} \sim 10^{-20}$ Pa）。它是通过测量氧浓差电动势确定氧含量的。由于氧探头直接插入炉内测量氧的分压，因此氧探头与露点仪及 CO_2 红外仪相比具有直接反映高温炉气状况，精度高和反应快的优点。

炉气中碳势和 O_2 含量之间的关系与渗碳气氛的组成和渗碳温度有关。图 9.3-5 和图 9.3-6 分别显示由甲烷和丙烷制成的吸热式气氛中碳势与 O_2 含量之间的关系。

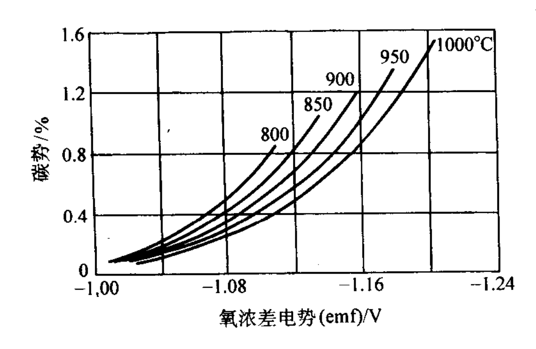


图 9.3-5 由甲烷制成的吸热式气氛中炉气碳势与氧探头输出电压之间的关系

（4）气体渗碳的计算机控制

必须指出只有当炉气的组成处于平衡状态或炉气中CO和 H_2 含量基本不变的条件下，上述介绍的单参数自动测量炉气碳势的方法才能获得较好的结果。但是，气体渗碳严格来说是一非平衡过程，渗碳气氛中各组分并非完全处于平衡

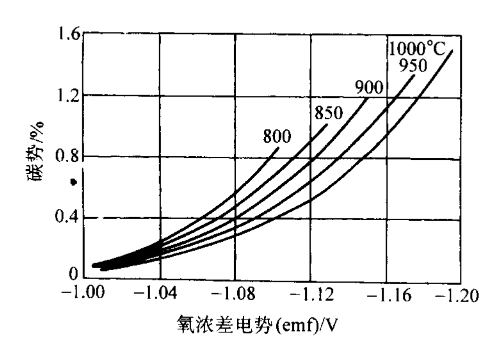


图 9.3-6　由丙烷制成的吸热式气氛中炉气碳势与氧探头输出电压之间的关系

状态。炉气中 CO 和 H_2 的含量有时也是变化的（例如在渗碳的初始阶段）。尽管如此，几个重要的反应，例如反应式（9.3-3）~式（9.3-5）可以迅速地达到平衡状态从而为碳势的测量与控制及渗碳速率的计算机控制提供了基础。

对于一定碳氢比和氧氮比的气氛（对应于一定碳氢化合物与空气比），特定温度和气氛流速下各组分的含量可由计算机模拟算出。然后式（9.3-8）~式（9.3-11）可用来确定气氛中的碳势。在最一般的情况下，渗碳气氛中各组分的含量是可变的。因此要完全确定炉气中的碳势，需要同时计算或测定炉气中各组分的含量，然后由式（9.3-8）~式（9.3-11）确定碳势，而不能简单地用露点法，CO_2 红外法或氧探头法测定单一组分的含量来决定碳势。

2.4　气体渗碳工艺

按照渗碳作业的特点，渗碳炉有两类：其一是连续作业炉，它通过与淬火槽、清洗机和回火炉组成渗碳淬火、回火自动生产线，适合大批量生产；其二为周期作业炉，零件渗碳是分批周期地进行。吸热式气氛和氮基气氛渗碳常采用连续作业炉，而滴注式气体渗碳常采用周期式作业炉。

为了获得高质量的渗碳件，需要选定合适的炉气碳势值，并精确控制。炉气碳势高，则渗碳件表面碳含量高，浓度梯度大，因而可以提高渗碳速度。但是，过高的碳势，可促使工件表面形成炭黑，反而降低渗碳速度。即使碳势不足以形成炭黑时，高的碳势也可能使渗碳层形成网状碳化物，使渗碳层脆性增大。为此，在渗碳工艺上出现了分段控制碳势的强渗-扩散（boost-diffuse）工艺方法，即把渗碳时间分为两段或更多的时间段。第一阶段采用较高的碳势进行强渗，称为强渗期；第二阶段采用较低的碳势，让碳原子由渗层表面向内扩散，以降低渗层表面含碳的的质量分数并增加渗层的深度，称为扩散期。与一般渗碳法相比，当渗碳层厚度大于0.5 mm时，强渗-扩散法可减少处理时间达 30%（碳钢）至 70%（合金钢）。有时不仅在强渗期和扩散期采用不同的碳势，而且采用不同的温度。通常是强渗期采用较低的温度，而扩散期采用较高温度，这样更有利于把渗碳的高速度和良好的渗碳质量结合起来。

原则上碳浓度从表面到心部应连续而平缓地降低，如图 9.3-7 中曲线 1 所示。然而，如果强渗-扩散两段渗碳工艺控制不当，有可能得到如图 9.3-7 中曲线 2 所示的碳浓度分布。这种浓度分布不仅使表面硬度降低，而且可能产生不希望的表面残余拉应力。这是因为钢的马氏体转变温度 M_s 随钢中的含碳量增加而降低。因此亚表面的高碳奥氏体最后转变成马氏体，导致最表层的残余拉应力。

以下举两例来说明实际中使用的气体渗碳工艺。图 9.3-8 为通用甲醇-煤油滴注式渗碳工艺，这种工艺可供不具备碳势测量与控制的企业使用。使用时应根据具体情况进行修正。图 9.3-9 为吸热式气体连续渗碳炉的基本结构和碳势控制示意图。强渗、扩散期的温度和时间应根据渗碳层深进行选择。

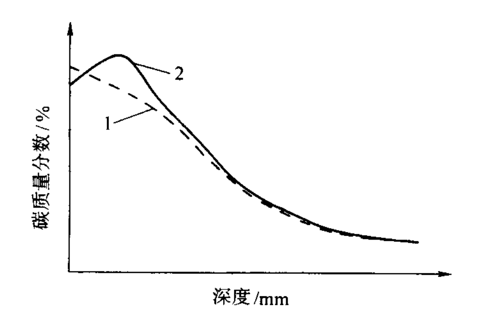


图 9.3-7　不同碳浓度梯度曲线的比较

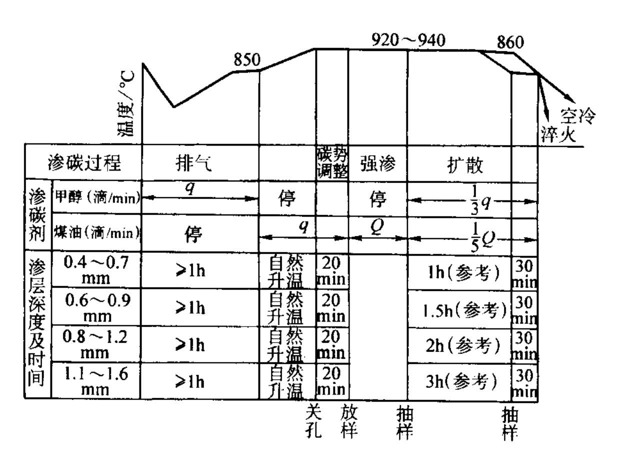


图 9.3-8　煤油-甲醇滴注式渗碳工艺曲线

［$q = 0.13 \times$ 渗碳炉功率，$Q = 1 \times$ 工件吸碳表面积（m^2）］

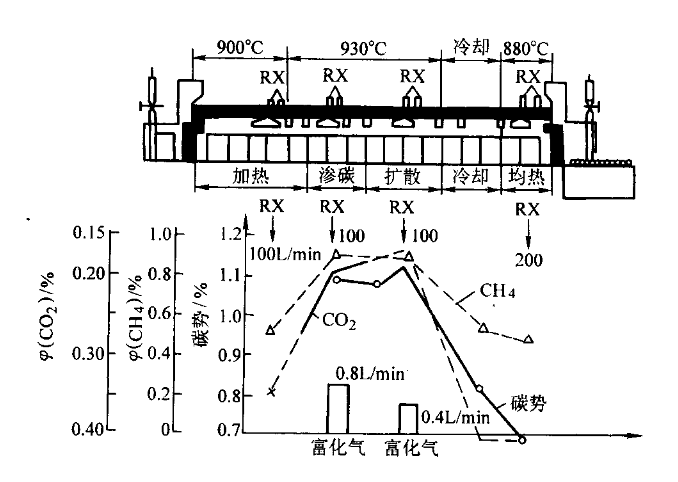


图 9.3-9　连续作业吸热式气体渗碳设备及工艺示意图

应强调指出，渗碳前的预处理对零件渗碳、淬火质量具有重要影响。例如，必须认真做好零件入炉前的清洗，彻底清除油污、锈迹和其他杂质。锻件毛坯和粗加工毛坯，应进行正火或调质处理，消除锻造组织缺陷和机械加工应力。

3　其他渗碳方法

除气体渗碳工艺外，尚有固体渗碳、液体渗碳、真空渗碳、离子渗碳、流化床渗碳等。其中固体渗碳已较少采用，液体渗碳几乎已经不应用，而真空渗碳和离子渗碳在中小型零件上应用日益扩大。限于篇幅，本节仅对这些渗碳工艺进行简单介绍。

3.1 固体渗碳工艺

固体渗碳时把零件埋入由木炭（供碳剂）和碳酸盐（催渗剂）组成的渗碳剂中加热保温。其中活性碳原子是通过炭与箱中剩余空气中的氧和碳酸盐分解生成的 CO_2 之间的反应生成。其主要反应式如下：

$$BaCO_3 \longrightarrow BaO + CO_2$$

$$2C_{木炭} + O_2 \longrightarrow 2CO \quad 或 \quad C_{木炭} + CO_2 \rightarrow 2CO$$

$$2CO \longrightarrow CO_2 + [C]$$

可见，固体渗碳的本质也是气体渗碳，只是渗碳剂为固体而已。一般来说这一气氛的碳势由固体渗碳剂的成分决定，但难以计算或随时改变。由于固体渗碳时碳势通常比较高，所得钢表面碳含量主要是受奥氏体中的饱和溶解度限制。因此可通过改变渗碳温度来控制表面含碳量。

固体渗碳的最大优点是不需要专用设备。但是其缺点是渗碳周期长，能耗大，劳动条件差，渗碳质量难以控制和难以采用直接淬火。因此目前固体渗碳的应用已越来越少，通常只用于单件或小批量处理。

3.2 液体渗碳

液体渗碳即盐浴渗碳。渗碳盐浴一般由基盐、催化剂、供碳剂三部分组成。基盐通常为 NaCl，KCl 或 $BaCl_2$ 及它们的混合物（或称为复盐）。根据供碳剂和催化剂的种类可将渗碳盐浴分为两大类。

(1) 原料含 NaCN 型盐浴

以 NaCN 作为供碳剂，盐浴中的主要反应是氰盐（如 NaCN）氧化成氰酸盐（如 NaCNO）：

$$2NaCN + O_2 \Longrightarrow 2NaCNO$$

然后氰酸盐在钢铁表面催化作用下分解：

$$4NaCNO \Longrightarrow 2NaCN + Na_2CO_3 + CO + 2N$$

所形成的 CO 和钢铁表面反应形成活性碳：

$$2CO \Longrightarrow CO_2 + [C]$$

此类盐浴相对易于控制，渗碳件表面的碳含量也较稳定。但 NaCN 剧毒，因此基本已淘汰。

(2) 原料无 NaCN 型盐浴

这类盐浴常用木炭粉、SiC 或二者并用作为供碳剂，催化剂为 Na_2CO_3，$(NH_2)CO$。此类盐浴渗碳的原理是碳酸盐（如 Na_2CO_3，K_2CO_3 或 $CaCO_3$）在高温下分解析出 CO_2 气体，该气体与盐浴中的渗碳剂中的碳还原为 CO 气体，再由 CO 分解析出活性碳：

$$MCO_3 \Longrightarrow MO + CO_2$$

$$C + CO_2 \Longrightarrow 2CO$$

$$2CO \Longrightarrow CO_2 + [C]$$

这类盐浴虽无 NaCN，但 Na_2CO_3 和 $(NH_2)CO$ 在盐浴中会反应生成少量 NaCNO：

$$2(NH_2)CO + Na_2CO_3 = 2NaCNO + 2NH_3 + H_2O + CO_2$$

总的来说，液体渗碳的优点是设备简单，渗碳速度快，渗碳层均匀，变形较小及操作方便。缺点是配方中 NaCN 或渗碳过程中产生的 NaCNO 剧毒，对环境和操作者存在危害。此外，即使用无毒盐浴，对形状复杂的工件，表面残盐清洗困难。目前液体渗碳已极少使用。

3.3 流化床渗碳

流化床渗碳就是利用流化床对工件进行加热，通过通入空气和碳氢化合物气体或利用可供碳的微粒进行渗碳。流化床渗碳速度比普通气体渗碳快，其原因可能是流化床传热速度快，微粒（一般为 Al_2O_3）对渗碳工件表面不断冲刷防止炭黑形成，使碳能更有效地传输给工件表面。流化床渗碳多用于取代盐浴渗碳，具有节能，降低生产成本，安全性好，环境污染少及灵活性高等优点。同时由于流化床所用微粒不像熔盐那样会沾在工件表面，因此使工件清洗容易。但是，流化床渗碳气氛的碳势控制很困难，目前应用极为有限。

3.4 离子渗碳

等离子渗碳将在本篇后续第9章中详细介绍。离子渗碳具有如下特点：①离子渗碳速度比气体渗碳快得多，渗碳时间缩短约50%，渗碳速度高于真空渗碳；②形状复杂的工件也可获得均匀的渗层；③渗碳层深度和表层碳含量可精确控制；④工件表面光洁，变形很小；⑤节能，节省气体，运转成本低，无环境污染。但设备初期投资较大。

3.5 真空渗碳

真空渗碳时一般是将工件在真空（约 13.3 Pa）加热到渗碳温度，然后将甲烷、丙烷或天然气直接通入炉内，裂解后形成渗碳气氛。因此真空渗碳无需添置气体设备。由于真空对工件表面有净化作用，有利于碳原子在工件表面吸附，因而真空渗碳速度快，并可在较高温度（980～1 100℃）下进行。真空渗碳的其他优点包括：①表面不脱碳，不产生晶界氧化，有利于提高零件的疲劳强度；②可用于不通孔、深孔、狭缝的零件；③耗气量小。真空渗碳的缺点是容易产生炭黑，但现在该问题已得到有效解决。真空渗碳已成为发展最快的现代渗碳技术之一（见7.2节）。

4 渗碳用钢及渗碳后热处理

4.1 渗碳用钢

渗碳用钢一般为碳含量在0.10%～0.25%范围内的碳素钢和合金渗碳钢。低的碳含量是为了保证工件心部在渗碳处理并淬火回火后有良好的强度和韧性配合。常用的碳素渗碳钢有08、10、15、20、25碳钢，其中尤以10、20钢应用最广。这类钢经渗碳及随后的淬火、回火处理后，表面硬度可达58～64HRC，具有良好的耐磨性。但由于淬透性低，只适用于心部强度要求不高、承受载荷较小的小尺寸零件，如摩擦片、衬套、链条以及量、夹具等。对于综合力学性能要求比较高或淬火变形小的工件可选用合金渗碳钢。

合金元素在渗碳钢中的主要功能是：①提高材料的淬透性以获得深的淬硬层或利用冷却能力低的淬火介质以减少工件的淬后变形；②限制奥氏体晶粒在渗碳过程中的长大，从而获得细晶粒及有利于渗碳后直接淬火。应当指出虽然 Cr 和 Mn 可以提高淬透性，但是很容易在吸热式气氛中因选择性晶界氧化而使渗层淬透性降低；同时 Cr 和 Mn 会在渗层中促使过共析碳化物的形成。因为两者均会降低共析点的碳含量，因此在渗碳钢中 Cr 和 Mn 的含量一般低于1%。Ni 和 Mo 可以提高淬透性而不会产生上述问题，因为它们既不是强氧化物也不是强碳化物形成元素。但是还要考虑材料的成本和加工性能，因此 Cr-Ni，Cr-Mo 或 Cr-Ni-Mo 合金渗碳钢获得了较多的应用。

合金渗碳钢的力学性能和渗碳、淬火等工艺性能均比低碳钢好，可用于制造轴类、齿轮类等重要的承力零件。按照淬透性的大小，合金渗碳钢可分为以下类别：一般的有15Cr、20Cr、20MnV、20Mn2B；较好的有20MnVB、20-MnMoB、20Mn2TiB、25MnTiBRE、20CrMnTi、20CrMn、20CrMo、12CrNi2；更好的有12CrNi3A、22CrMnMo、20Si-MnVB；最好的有12Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA等。

4.2 渗碳后热处理

为使渗碳零件具有较高的力学性能，渗碳后应进行正确



的热处理，以获得正确的组织结构。渗碳零件常用的渗后热处理工艺及其使用范围如表 9.3-6。

表 9.3-6 渗碳件常用热处理工艺及使用范围

热处理工艺	组织及性能特点	适用范围
直接淬火，低温回火（160～200℃，2～3 h）	不能细化钢的晶粒，工件淬火变形大，合金钢渗碳件残留奥氏体含量较多，表面硬度较低	操作简单、成本低廉。适用于气体渗碳和液体渗碳
预冷直接淬火（淬火温度 800～850℃），低温回火（160～200℃，2～3 h）	可以减少工件变形，渗碳层中残留奥氏体量也可稍有降低，表面硬度约有提高，但奥氏体晶粒未细化	操作简单、工件氧化、脱碳及淬火变形较小。广泛应用于细晶粒钢制造的工件
渗碳后随罐冷，一次加热淬火，低温回火（160～200℃，2～3 h）	对心部强度要求高者，采用 820～850℃淬火，心部组织为低碳马氏体；表面要求硬度高者，采用 780～810℃淬火，可以细化晶粒	适用于固体渗碳后的碳钢和低合金钢工件；气体、液体渗碳后的粗晶粒钢，某些渗碳后不宜直接淬火的工件及渗碳后需机械加工的零件
渗碳后高温回火（600～800℃，6～8 h），一次加热淬火（840～860℃），低温回火（160～200℃，2～3 h）	高温回火使马氏体和残留奥氏体分解，渗层中碳和合金元素以碳化物形式析出，便于切削加工及淬火后渗层残留奥氏体量的减少	主要用于 Cr-Ni 合金钢渗碳工件
渗碳后一次淬火（850～870℃）+二次淬火（840～860℃）+低温回火（160～200℃，2～3 h）	第一次淬火（或正火），可以消除渗层网状碳化物并细化心部组织。第二次淬火主要为改善渗层组织	用于对力学性能要求很高的重要渗碳工件特别是粗晶粒钢。但渗后两次加热使工件变形和氧化脱碳增加，热处理工艺过程较复杂
一次淬火+冷处理（-70～-80℃）+低温回火（160～200℃，2～3 h）	高于 Ac_1 或 Ac_3（心部）的温度淬火，高合金钢渗层残留奥氏体多，经冷处理促使奥氏体转变，从而提高表面硬度及耐磨性	主要用于渗碳后不需机械加工的高合金钢工件
渗碳后+（890±10）℃正火+（650±10)℃去应力回火+（800±10)℃淬火+(200±10)℃回火	正火处理的目的是消除渗碳层中的网状渗碳体；Ac_1 与 Ac_3（Acm）之间淬火，表层为高碳马氏体+残留奥氏体，心部为低碳马氏体+少量铁素体，经低温回火后，马氏体为回火马氏体	用于重载车辆高速传动齿轮

5 渗碳层的组织和性能

5.1 渗碳层的组织特点

根据渗碳后冷却的条件不同，可分为缓冷组织和淬火组织。渗碳钢一般为低碳钢，表面的碳浓度随渗碳介质的碳势和渗碳时间而变化。渗碳时间足够长且渗碳介质活性很高时，渗碳层表面的碳浓度可由渗碳温度通过 Fe-C 平衡相图来估计。渗碳后空气冷却条件下，由表及里的组织变化为：先共析网状碳化物/珠光体→珠光体→珠光体/先共析铁素体（心部）。渗碳层的表面碳质量分数主要取决于渗碳温度时的平衡碳浓度，而碳势控制是第二因素。

渗碳层淬火组织取决于渗层的碳浓度分布和淬火温度。典型的渗碳淬火后的渗碳工件的组织特征（由表及里）是：高碳马氏体/少量残留奥氏体及细小碳化物→高碳马氏体/残留奥氏体→低碳马氏体。渗碳淬火后的渗层组织中一般应避免贝氏体或珠光体的形成。

5.2 渗碳后钢的性能

（1）硬度和韧性

由于淬火马氏体钢的硬度主要取决于其碳质量分数，因此渗碳可以显著地提高表面渗层的硬度，从而提高处理工件的耐磨性（特别是抗磨粒磨损）及表面的承载能力。一般来说，处理工件表面的承载能力及抗接触疲劳性能随渗层深度增加而提高。

钢经渗碳后冲击韧度和断裂韧度均会降低，而且表面质量分数越高，渗层越厚，则韧性降低越明显。因此对于综合性能要求高的汽车、拖拉机渗碳齿轮，其最佳渗层深度一般为齿轮模数的 15%～30%。

（2）疲劳性能

和渗氮、碳氮共渗和表面淬火一样，由于渗碳可以形成较大的表面残余压应力而显著提高渗碳工件的疲劳性能。在其他条件相同时，残余压应力的大小还与渗层深度与工件厚度的比值有关。当工件厚度远大于渗层深度时，残余压应力较大；反之，则较小。渗碳后热处理的方式也会对疲劳性能有影响，例如 8620 钢（0.20% C-0.89% Mn-0.34% Si-0.47% Cr-0.21% Mo-0.53% Ni）经 927℃/6 h 渗碳后直接淬火的疲劳强度最低，一次淬火（843℃/1 h 油淬）次之，而二次淬火（843℃/1 h 油淬+788℃/1 h 油淬）的最高。显微组织观察表明重复淬火有效地细化了晶粒，且淬火后渗层中的微裂纹大大地减少。

6 渗碳件质量检测及常见缺陷的防止措施

6.1 渗碳件质量检验

渗碳件质量检验一般包括以下几方面的内容：①外观，即表面有无腐蚀或氧化；②变形及裂纹，变形检查按图样要求；淬火后发现裂纹的零件一般应报废；③渗层质量检验，包括渗层表面硬度、渗层深度、碳化物的形态与分布、残留奥氏体量、马氏体形态及级别等。

渗碳层深度是对渗碳工件的主要技术要求之一。目前一般采用两种渗层深度的定义，一种是全渗层深度，另一种是有效渗层深度。全渗层深度定义为渗层表面至渗层与心部的交界点的垂直距离。在生产实践上一般可用化学（光谱）



法、硬度法和金相法来确定。例如可将比心部硬度高出50HV或比心部碳质量分数高出0.04的位置定义为心部与渗层的交界点。其二是以硬度作为检验渗碳，淬火试样渗碳层深度的标准，并称之为“有效硬化层深度”，在我国定义渗碳层表面至测量硬度为52HRC（相当于550HV）的距离，作为有效硬化层的深度。

6.2 渗碳件常见缺陷及防止措施

渗碳件中常见缺陷、形成原因、防止措施及返修方法如表9.3-7所示。

表9.3-7 渗碳件常见缺陷及防止措施

缺陷形式	形成原因	防止措施	返修方法
渗层粗大块状或网状碳化物	渗剂活性太高，渗碳保温时间过长或渗碳后冷却太慢	降低渗剂活性；对深层渗碳件，在渗碳后期适当降低渗剂浓度；在渗碳后增加冷速	较高温度加热后再淬火
渗层中残留奥氏体过多	渗碳层中碳浓度过高或渗碳淬火温度过高	降低渗剂活性，降低渗碳淬火温度	冷处理、高温回火后重新加热淬火
渗层反常组织	其特征是网状碳化物和珠光体之间被一层铁素体所分离。在氧含量较高的沸腾钢制件固体渗碳后经常会看到。具有这种组织的渗层淬火易出现软点		提高淬火温度或延长淬火加热保温时间，以使组织均匀，并使用较快的淬火速度冷却
渗层黑色组织	渗剂中的氧向钢中扩散，在晶界上形成Cr、Mn、Si等的氧化物，并造成晶界及附近合金元素贫化、淬透性降低、淬火后出现非马氏体组织	控制渗碳介质成分，降低氧化性组分；选择Si、Cr、Mn含量较低的钢	磨掉表面黑色组织，若深度不超过0.02 mm，可用喷丸消除
渗层深度不均匀	工件表面未清理干净或沉积炭黑、炉温不均匀、炉气循环不良、渗剂混合不匀。原材料有带状组织等	加强工件表面清理，严格控制渗碳工艺	报废或降级使用
表层碳含量过低或脱碳	渗碳过程中扩散期中炉内气氛碳势过低，或高温出炉后在空气中缓冷时氧化脱碳		返修办法是补渗。脱碳层 < 0.02 mm时，可采用喷丸处理将脱碳层去除
渗层深度不足	炉温低，时间短，渗碳介质活性低	加强炉温校验，加强渗碳介质成分的监测	补渗
心部铁素体过多	淬火温度过低或重新加热淬火保温时间不够	提高淬火温度	按正常工艺重新加热淬火
工件表面腐蚀和氧化	渗剂硫或硫酸含量高、杂质多、渗碳盐浴脱氧不良	仔细控制渗剂与盐浴成分，对工件表面及时清理	报废

7 渗碳技术的发展与展望

渗碳技术由来已久，各种渗碳工艺不断得到发展。以上仅对钢的渗碳的基本原理和比较成熟且应用最广泛的气体渗碳进行了较为详细的介绍。但是从环境和可持续发展的要求，节约能源，提高效率，改善质量，减少畸变等角度看，低压渗碳、离子渗碳和高压气淬技术前景广阔，必将得到广泛应用。离子渗碳的发展将在本篇第9章中介绍，本节扼要地介绍与低压渗碳有关的近期发展。

7.1 高温渗碳

渗碳是用来形成较厚处理层的处理方法，因此工艺周期较长，从几十小时到上百小时。渗碳不仅能耗高，而且生产效率较低。提高渗碳温度可以有效地缩短渗碳处理周期。例如，把渗碳温度由930℃提高到1 150℃可以减少40%～50%的工艺周期。受到加热元件和耐热材料的限制，高温渗碳很难在电阻炉中实现。但真空炉低压渗碳技术为高温渗碳创造了条件。高温渗碳在日本已应用于工业规模的处理，特别适用于有效深度要求大于0.9～1.0 mm的渗碳工件。晶粒长大和淬火变形是目前制约高温渗碳技术应用的主要障碍。美国西北大学正在发展一种新颖的将工艺与材料优化结合的计算材料设计方法以防止在快速高温渗碳（>700℃）时晶粒的快速长大。另一个研究目标是开发一类热稳定性高、使用寿命长的用于制造业各领域的表面硬化的工具及模具钢，从而使渗碳热处理周期缩短50%以上。

降低淬火变形可以通过适当的预热、加热技术以及尽可能降低淬火介质的冷却速度来达到。高压气淬是一种非常有效的减少淬火变形的技术。近来，法国的Nitrual公司在这方面取得了很大的成功。他们所发展的技术的核心是应用淬透性比较高的新颖中、高合金钢，以降低气淬时的压力和冷却速度，从而降低淬火变形。

7.2 乙炔低压渗碳

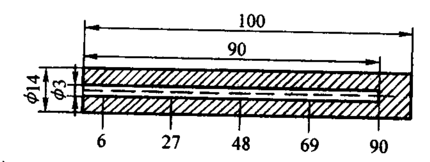
低压渗碳或真空渗碳一般用丙烷作为渗碳介质。但是，丙烷在600℃以上时会极快地分解成碳、氢和甲烷而不需要任何催化介质。因此丙烷气体也会在工件四周的空间分解而在热的炉腔内形成炭黑。同时，在炉内装料较多时或工件带有深不通孔时碳很难均匀地进入到工件表面。上述问题可以用脉冲丙烷气及增加丙烷气的速度来得到一定程度的缓解，但问题并未解决。

从 20 世纪 90 年代开始，Ipsen 公司研究用乙炔（C_2H_2）替代丙烷以从根本上解决上述问题。这是因为乙炔具有高的供碳能力，但其分解只有在金属表面的催化下进行。因此即使在 10 mbar 以上压力时也可以实现在装炉量很大或零件具有深不通孔时的均匀渗碳而不产生炉内炭黑。图 9.3-10 比较了不同渗碳介质（乙炔、丙烷和乙烯）在低压渗碳处理直径为 3 mm、深度为 100 mm 的不通孔时的效果。乙炔低压渗碳已成功应用于柴油机喷嘴及大型齿轮箱链轮（360 kg）的处理。

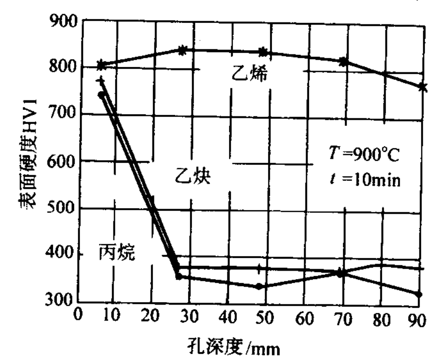
显然，近年来逐渐成熟的低压渗碳具有技术、经济和环境优势（表 9.3-8）。目前低压渗碳的优点已在世界几大表面处理公司（如 Ipsen，Bodycote，Nitrurid 等）得到应用。并将成为 21 世纪最为重要的渗碳技术。

表 9.3-8　低压渗碳的优点

技术	经济	环境能源
宽的处理温度范围 无氧化，表面光亮 处理层均匀，重复性好 淬火变形小	短的处理周期 高的生产效率 不需要表面清洁 处理后磨削量小	没有热辐射 没有有害气体 低能源消耗 低材料损耗



(a) 16MnCr5 钢不通孔试件的形状和尺寸,以及硬度测量点的位置



(b) 不同渗碳介质在低压渗碳处理不通孔试件时的硬度沿不通孔壁的分布

图 9.3-10

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
罗家明（装甲兵工程学院）
李晨曦（装甲兵工程学院）
李小英（装甲兵工程学院）



第4章　钢的碳氮共渗

向钢或其他铁基工件表层的奥氏体内同时渗入碳和氮并以碳为主的化学热处理工艺称为碳氮共渗（carbonitriding）。碳氮共渗是渗碳工艺的一种变异，因此碳氮共渗工艺方法、设备和共渗后热处理与渗碳工艺基本相同。但是由于少量氮（<0.5%）的加入对渗层组织转变温度、淬透性及渗速的影响，碳氮共渗与渗碳相比有下列特点：

1）氮的渗入可增加渗层的淬透性，工件能在较低的冷速下淬硬，从而减少可能的淬火变形及开裂的倾向；同时也能在普碳钢及低合金钢表面获得令人满意的均匀硬化层。

2）氮的渗入可降低奥氏体化温度，从而氮碳共渗可在较低温度（750~900℃）下进行，便于渗后直接淬火及减少淬火变形。因此碳氮共渗特别适宜于要求变形小的零件的表面硬化处理。

3）氮的渗入也降低了渗层马氏体转变温度致使渗层中残留奥氏体量增加；但是，较低的马氏体转变温度有利于获得较高的残余压应力，从而提高处理工件的疲劳性能。

4）在较短的处理时间内（<4 h），碳氮共渗速度显著高于渗碳（约高30%），因此大多数碳氮共渗处理的时间较短（3~5 h）。

（5）由于碳氮共渗温度低，时间短，因此表面处理层相对较薄（<0.75 mm）。同时碳氮共渗主要用于普碳钢及含量较低的合金钢，其心部强度也较低。因此碳氮共渗工艺不适宜于高载荷零部件的处理。

显然，碳氮共渗是一种高效率、低成本及低能耗的化学热处理技术，特别适宜于低成本材料（碳钢及低合金钢）制造的中、低载荷零件的处理。因此碳氮共渗正越来越多地取代薄层渗碳（<0.75 mm）而得到广泛应用。例如碳氮共渗广泛应用于汽车工业（如轴类及变速箱齿轮）、机床及轻工产品（如自行车及缝纫机薄壁冲压件）。

与前面一章介绍的渗碳相似，碳氮共渗可在四种渗入介质（固态，液态，气态及等离子态）中进行。但是目前在工业上最为广泛应用的是气体及液态碳氮共渗，固态碳氮共渗已极少使用，等离子体碳氮共渗正逐渐进入工业应用阶段。

1　气体碳氮共渗

1.1　气体碳氮共渗原理

（1）渗剂中的反应

既然碳氮共渗是渗碳的一种变异，而共渗剂本质由渗碳剂及供氮剂组成，所以本节以本篇第3章所介绍的渗碳为基础，讨论由于氮的加入所引起的渗入反应的不同，碳氮的交互作用以及对共渗温度、渗层成分以及共渗动力学的影响。

目前共渗剂一般由氨气（NH_3）和渗碳气（吸热式、氮基气氛或滴注式渗碳剂）组成。在炉中氨按照下列反应式进行分解：

$$2NH_3 \longrightarrow 2[N] + 3H_2 \qquad (9.4\text{-}1)$$

显然氨气加入渗碳气氛中会对其进行稀释，从而增加气氛的氮势并降低碳势（图9.4-1）。上述影响在共渗温度低时较明显，因此较低的处理温度有利于形成较高的表面含氮量。

氨气加入后除了按式（9.4-1）分解并提供活性氮原子外，氨气还会与渗碳介质中的组分发生反应：

$$NH_3 + CO \longrightarrow HCN + H_2O \qquad (9.4\text{-}2)$$

$$NH_3 + CH_4 \longrightarrow HCN + 3H_2 \qquad (9.4\text{-}3)$$

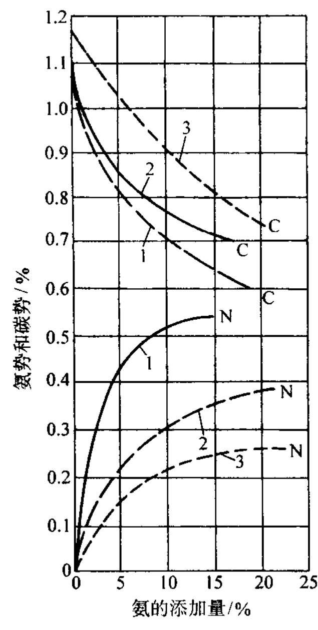


图9.4-1　氮加入量对炉气内碳势及氮势的影响

1—850℃/3 h，0.29% CO_2；2—925℃/1 h，0.13% CO_2；3—950℃/1 h，0.10% CO_2

而生成的氰氢酸（HCN）则按下式进行分解从而提高炉气的碳势与氮势：

$$HCN \longrightarrow [C] + [N] + 1H_2/2 \qquad (9.4\text{-}4)$$

（2）氮对共渗温度及渗层成分、性能的影响

从物理冶金原理可知，氮是奥氏体稳定元素，因此氮渗入奥氏体后明显扩大奥氏体区。具体表现为奥氏体相变温度 A_1，A_3 下降，C和N在奥氏体中极限固溶度增加。例如Fe-C系统的 A_1 = 723℃而Fe-C-N系统的 A_1 = 687℃，因此碳氮共渗温度可以比渗碳（约930℃）低，一般低于870℃。同时，共渗层的碳、氮含量比较高。

由于氮可以有效地提高钢的淬透性，因此共渗层的淬透性明显要比渗碳层高。图9.4-2比较了一种低合金钢的质量分数（0.13%C-0.58%Mn-0.19%Si-0.12%Cr）渗碳层及碳氮共渗层的端淬曲线。渗碳在丙烷+吸热式气氛中进行，炉气中 CO_2 的含量保持恒定（0.16% CO_2）；碳氮共渗时另添加5% NH_3。两种处理的温度与时间相同（925℃/4 h）。虽然碳氮共渗层表面的碳质量分数（0.75%C）比渗碳的（0.90%C）低，氮碳氮共渗层中还含有0.20%N。因此碳氮共渗可以明显地提高处理层淬透性，从而有利于降低淬火冷

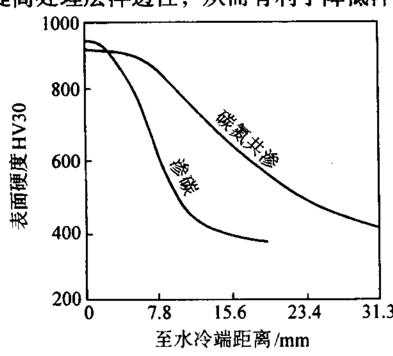


图9.4-2　渗碳及碳氮共渗层的端淬曲线/淬透性比较

却速度及淬火变形。同时由于共渗层含有较高的 C 和 N，因此共渗层的淬硬性也比渗碳的高。

(3) 氮对共渗动力学影响

虽然其机理尚不清楚，氨的加入可以明显地提高渗速（图 9.4-3）。其可能原因是由于碳氮共渗时氨气与渗碳介质的交互作用［式 (9.4-2) ～式 (9.4-4)］提高了共渗介质的活性以及溶于奥氏体的氮对奥氏体区扩大的影响。同时，由图 9.4-3 可知，随着碳氮共渗时间的延长，碳氮共渗的渗速降低，并逐步趋近于渗碳的速度。因此，较短时间的（3～5 h）碳氮共渗最为经济。

1.2 碳氮共渗介质及其控制

气体碳氮共渗时，在渗碳气氛中加入一定量的氨气（NH_3）以增加气氛的氮势。因此碳氮共渗剂本质上由渗碳剂及氨气（供氮剂）组成。应用最为广泛的共渗剂是在气体渗碳气氛（载气 + 富化气）中加入 2%～12% 的氨气，一般用于连续式作业炉。目前国内使用较多的滴注式气体碳氮共渗一般以煤油为渗碳剂并加入约 30% 的氨气。氨量的控制是很重要的，过量的氨气会导致过多的残留奥氏体的形成以及渗层的亚表层中出现空洞（见 5.1 节），后者在经冷加工的 Al 脱氧钢中特别严重。因此，共渗气氛中只要加入适量的氨气以维持必须的碳氮共渗反应。一般来说，气氛中含有 2%～5% 氨时便可在共渗层中形成所需要的氮含量。由于目前氨的加入对气氛平衡的影响尚不太清楚，同时氮势控制尚无成熟可靠的方法，因此目前一般都只控制碳势，通过测量并控制氨气的流量以调整气氛的氮势。

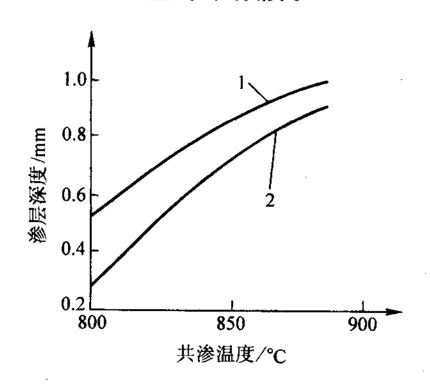


图 9.4-3 渗碳层深度与共渗层深度的比较

1—碳氮共渗层；2—渗碳层

1.3 共渗温度与时间

碳氮共渗温度应兼顾渗层性能、心部强度及淬火变形，一般常选在 830～870℃之间。共渗温度太低（如≤700℃），容易在表层形成脆性 - $Fe_{2-3}C$ 化合物层；共渗温度过高（>900℃）则由于渗层的氮浓度下降及氮原子渗入深度变浅而失去碳氮共渗的优势。

由于碳氮共渗是一个扩散控制的过程，因此共渗层深度与时间的关系符合由菲克第二定律所导出的抛物线规律并为大量实践所证实（图 9.4-4）：

$$x = kt^{1/2} \tag{9.4-5}$$

式中，x 为共渗层深度，mm；t 为共渗时间，h；k 为常数（温度一定时），表 9.4-1 列出了几种常用钢在 860℃碳氮共渗时的 k 值。

表 9.4-1 几种常用钢在 860℃碳氮共渗时的 k 值

钢种	20	20Cr	18CrMnTi	40Cr
k 值	0.28	0.30	0.32	0.37

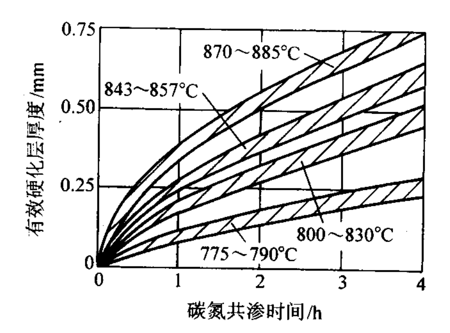


图 9.4-4 碳氮共渗温度及时间对有效渗层厚度的影响

2 液体碳氮共渗及其他方法

液体碳氮共渗是一种最为古老的盐浴表面化学热处理方法，通常是用氰化盐作为渗剂，所以也称为氰化。液态碳氮共渗与液体渗碳相似，但液态碳氮共渗层中的氮含量要比液态渗碳高，液态碳氮共渗的温度比液体渗碳低。氰盐有剧毒，如果使用管理不当，严重污染环境甚至危及到人生安全。由于对环境的严重不良影响，液态碳氮共渗的使用在一些国家（特别是欧美）受到限制并逐渐被其他碳氮共渗方法所取代。然而，液态碳氮共渗设备简单，工件处理质量均匀稳定，基本上无氧化，因而仍在很多国家有应用。

一般的共渗盐浴由产生活性碳、氮原子的渗剂（氰盐或尿盐），用来调节盐浴熔点及流动性能的中性盐（氯化钠、氯化钾或氯化钡）以及促进化学反应的碳酸钠组成。常用的配方成分为：30% NaCN + 45% NaCl + 25% Na_2CO_3。其熔点是 605℃，使用温度为 760～870℃。

盐浴的组成及其中的化学反应比较复杂。其中的氰化钠（NaCN）首先氧化生成氰酸钠（NaNCO），然后通过 NaNCO 分解形成液态碳氮共渗盐浴的活性组分，即 CO 和活性氮原子。因此盐浴的氮化和渗碳的能力取决于 NaNCO 的形成与分解的快慢。一般来说 NaNCO 的形成随分解温度上升而变快，从而盐浴的碳势及氮势随之增加。

其他的碳氮共渗方法包括流化床碳氮共渗，真空碳氮共渗及等离子碳氮共渗。流化床碳氮共渗的渗层性能及渗速与普通的气态碳氮共渗相似，但真空碳氮共渗（通常在 1.33～3.33×10^4 Pa 低压下进行）可以增加渗速及提高渗层质量（详见上章讨论）。近年来正在发展之中的等离子碳氮共渗具有很诱人的前景。

3 碳氮共渗用钢及共渗后的热处理

由于碳氮共渗的温度较低，时间较短，碳氮共渗层的厚度一般比渗碳层小，共渗层的承载能力也比渗碳层低。因此碳氮共渗用钢的碳质量分数通常略高于渗碳用钢。绝大多数碳氮共渗用钢是低碳钢（≤0.2%），对于综合性能要求比较高，渗层厚度在 0.03 mm 以下的零件（如轴类及变速箱齿轮），可选用碳含量在 0.3%～0.5% 的中碳合金结构钢，如 40Cr、40CrMo、40CrNiMo 和 40CrMnMo 等。

由于碳氮共渗处理温度低，因此绝大多数零件在共渗后可以直接淬火；同时由于碳氮共渗层的淬透性好，因此可以用冷却能力较低的油或者气体淬火。对于共渗后需要进行机加工或不宜直接淬火的零件可以在共渗后缓冷，然后再次加热淬火；对于易变形或尺寸要求高的零件可以进行马氏体分级淬火；对于含 Cr-Ni 较多的合金钢（如 12CrNi3A 及 20Cr2Ni4A）在直接淬火后进行冷处理（-70～-80℃）以减少表层残留奥氏体量，提高表层硬度及防止使用过程中的尺寸变化。对于需要在共渗后进行机加工的合金钢零件可以用高温回火以减少残留奥氏体量。淬火后的零件一般需要在



160～200℃范围内回火2～3 h以消除或减小淬火应力并调节淬火后获得的马氏体性能。

4 共渗层的组织和性能

由于碳氮共渗温度相对于渗碳来说要低，同时由于氮的渗入可有效地提高共渗层的淬透性，因此碳氮共渗工件一般可以从共渗温度直接油淬或气淬，然后进行低温回火（190～205℃）。碳氮共渗后的渗层组织与渗碳后的相类似，主要由马氏体＋残留奥氏体组成。但是碳氮共渗层的马氏体是铁-氮-碳马氏体，因此共渗层的最高硬度比渗碳的硬度高2～3HRC。同时，由于氮降低共渗层的马氏体转变温度，因此共渗层中的残留奥氏体多于渗碳层。过量的残留奥氏体不但降低硬度和承载能力，而且对紧配合的组件危害较大。例如紧配合的轴与轴套会由于室温时马氏体转变引起的膨胀而咬死。适当地控制共渗处理的工艺参数，使共渗层的碳氮浓度的质量分数分别为0.80%和0.25%左右时，可减少残留奥氏体的不利影响。

图9.4-5为三种钢850℃碳氮共渗并直接淬火后渗层硬度分布曲线。亚表层的硬度低谷是由于较多的残留奥氏体的结果。一般而言，合金含量越高，则碳氮共渗层中残留奥氏体越多，导致亚表层硬度下降越多。与相同厚度的渗碳层相比，碳氮共渗层的耐磨性可提高30%～50%。同时，由于碳氮马氏体的比容大于含碳马氏体的比容，且转变温度较低，因此在共渗层具有高的残余压应力，弯曲疲劳强度高于渗碳零件。但是必须指出，一般碳氮共渗层厚度小于渗碳层，因此前者的承载能力低于后者。

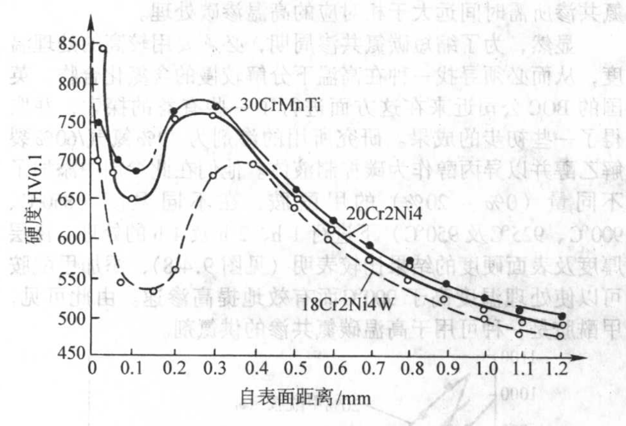


图9.4-5 三种钢850℃碳氮共渗并直接淬火后渗层硬度分布曲线

5 碳氮共渗层常见缺陷与预防方法

由于碳氮共渗的工艺特征与渗碳相似，因此碳氮共渗层的检查项目与渗碳层基本相同（见表9.3-7）。但是由于氮的共同渗入，碳氮共渗层中还有其特有的与氮的渗入有关的缺陷。

5.1 黑色组织

在未经腐蚀或轻微腐蚀的碳氮共渗层金相试样中，有时会观察到一些黑点、黑网或黑带，统称为黑色组织。黑色组织是碳氮共渗层中最常见的组织缺陷。黑点会明显降低共渗层的硬度，而黑网或黑带会导致弯曲疲劳强度和接触疲劳性能的降低。当黑色组织的深度小于20 μm，则可以用喷丸处理来补救。

（1）点状黑色组织

典型的亚表层黑点组织所图9.4-6所示。工艺研究发现此组织的形成与碳氮共渗时气氛中氨气的比例过高有关；同时在共渗气氛中氨的含量一定时，经预先冷加工（如冲压）或铝脱氧的镇静钢中出现黑洞的倾向较大。一般认为，当共渗层中碳和氮的总量超过1.0%时，分子氮会在原奥氏体晶界形成观察到的黑点。系统的研究发现黑点的形成与氨的加入量及共渗层中的氮含量有关。如图9.4-6所示，凡氮含量在阴影带之上的试样均会出现黑点组织。因此，为了防止黑点的形成，必须严格控制氨的加入量（或处理层的氮含量），其临界值还与处理温度有关：850℃时3% NH_3；925℃时为6% NH_3；950℃时为10% NH_3。同时应避免在炉温回复到设定温度之前添加氨气。

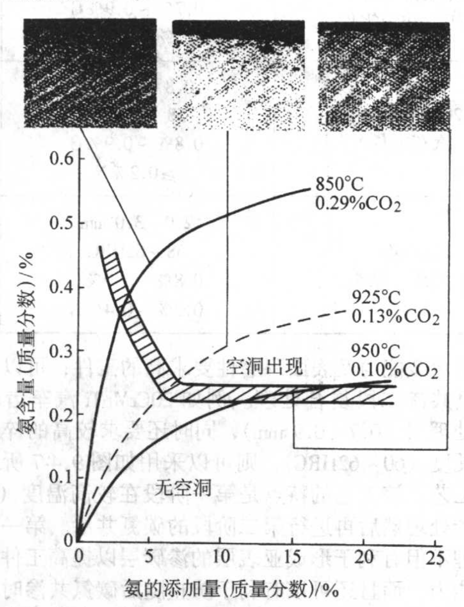


图9.4-6 氨添加剂，表面氮含量及处理温度对点状黑色组织形成的影响

（2）黑网及黑带组织

黑网及黑带组织形成的主要原因是由于钢中的合金元素（如Cr、Mn、Ti）与渗入的碳、氮反应形成合金元素的碳化物或氮化物，从而使该局部区域的淬透性下降，淬火后在晶界形成托氏体网（黑网）或在共渗层表面过渡区形成托氏体带（黑带）。为了防止黑色网或带组织的形成，应将共渗层中的氮质量分数控制在0.3%～0.5%之间。在处理时碳氮共渗应在共渗初期采取低的通氨量。

5.2 不正常碳氮化合物

一般正常的碳氮共渗层组织由马氏体和残留奥氏体组成。但是如果表面碳氮质量分数过高或共渗温度偏高时，共渗层中可观察到粗大条状碳氮化合物；如果共渗温度偏低，炉气氮势过高时，则会在工件表层形成连续的脆性较大的 ε-Fe_{2-3}(C，N)化合物层。这些不正常的碳氮化合物会降低渗层的韧性并导致剥落。因此应该严格控制气氛的碳势及氮势以及共渗温度。

6 碳氮共渗应用实例

由以上讨论可知，除了承载能力稍低外，碳氮共渗工件的力学性能一般优于渗碳零件。同时，在渗层厚度要求较薄（<0.75 mm）、处理时间短时（<5 h），碳氮共渗的速度明显快于渗碳处理。由于氮的共同渗入，渗层的淬透性显著提高，因此碳氮共渗可成功地应用于成本较低的碳钢及低合金钢。此外，由于淬透性的提高可以用淬火烈度较小的淬火介质，同时共渗温度一般低于渗碳，淬火变形较小。因此，碳氮共渗正逐渐取代浅层渗碳以获得良好的技术、经济和社会效益。



碳氮共渗工艺过程与渗碳处理相似：零件清洗→装炉→排气→碳氮共渗→淬火→回火。共渗气氛中的碳势测定方法与前一章介绍的方法相同，而氮势则通过控制氨气的流量进行调节。在生产中常根据共渗温度将碳氮共渗分成三种：低温（700～760℃），中温（760～860℃）及高温（860～960℃）。由于低温碳氮共渗的时间较长，而高温碳氮共渗较难获得所需的最佳表面氮含量，因此中温碳氮共渗应用最为广泛。典型的碳氮共渗工艺及应用见表9.4-2。

表9.4-2　碳氮共渗工艺及应用实例

工件与材料	渗层要求	渗剂	共渗工艺	后处理
Q215，Q235钢 冲压薄壁件 轻工、纺织零件	0.2～0.5 mm 55～62HRC 0.7%～0.9%C 0.2%～0.4%N	煤油 氨气	中温、一段 840～860℃/2～3 h	水或油淬火 180～200℃回火
20CrMnTi钢 汽车零件	0.8～0.9 mm 58～62HRC 0.8%～0.9%C ≥0.2%N	煤油 氨气	中温、二段 850～870℃/3 h 820～840/4 h	热油淬火 200℃/1.5 h回火
20CrMo 矿用牙轮钻头	2.0～3.0 mm 58～62HRC 0.8%～1.0%C 0.2%～0.4%N	丙酮 甲醇 氨气	高温＋低温二段 920～940℃/43 h 720～740℃/6 h	二次淬火、回火 900～940℃淬热油 810～820℃淬盐水 250℃/2h回火

对于承载能力及表面耐磨性要求高的工件，可以采用渗碳－碳氮共渗二段复合处理。例如20CrMnTi汽车齿轮要求较厚的处理层（0.7～0.9 mm），同时还要求较高的淬－回火后表面硬度（60～62HRC），则可以采用如图9.4-7所示的复合处理工艺。该工艺的特点是第一阶段在较高温度（880℃）进行渗碳处理然后再进行第二阶段的碳氮共渗。第一阶段的渗碳处理不但有利于形成亚表层的渗碳层以提高工件处理层的承载能力，而且还可以有利于防止随后碳氮共渗时黑色组织的形成。第二阶段的碳氮共渗主要是为了在渗层中引入氮以形成碳氮共渗层（0.25%～0.35%N及0.8%～1.0%C）以提高表面处理层的硬度，耐磨性及回火稳定性。渗碳－碳氮共渗复合处理的20CrMnTi齿轮寿命可达15×10^4 km，而相应的渗碳齿轮的寿命只有7～8×10^4 km。其主要原因是共渗层与渗碳层相比具有更高的硬度及耐磨性，同时共渗层中残余压应力较高，因此疲劳强度也比渗碳的高。此外，上述复合处理也可以缩短处理工艺周期。

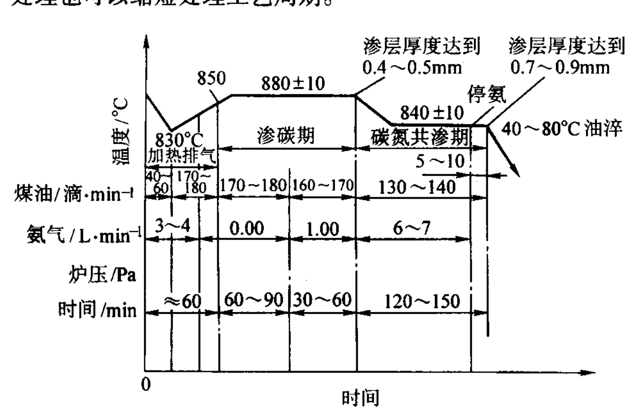


图9.4-7　20CrMnTi渗碳-碳氮共渗复合处理工艺曲线

7　碳氮共渗技术的发展

气体碳氮共渗是应用最为广泛的碳氮共渗技术，但由于几乎所有气体碳氮共渗都使用氨气作为气体中的渗氮介质，使得气体碳氮共渗有其自身的缺点。氨是有毒副作用的气体，其分解随温度升高而快速增加。温度高于900℃时，氨在气氛中快速分解并转化为惰性的氮气，气氛中未分解氨迅速减少，导致在钢工件表面上可分解的氨极少而不能提供足够的氮。为了保证得到共渗必需的氨分解率，一般将处理温度限制在900℃或以下。对于要求较厚渗层的工件来说，碳氮共渗所需时间远大于相对应的高温渗碳处理。

显然，为了缩短碳氮共渗周期，必须要用较高的处理温度，从而必须寻找一种在高温下分解较慢的含氮化合物。英国的BOC公司近来在这方面进行了一些有益的探索，并取得了一些初步的成果。研究所用的渗剂为40%氮气/60%裂解乙醇并以异丙醇作为碳控制液体。他们在此渗剂中添加了不同量（0%～20%）的甲酰胺，在不同温度（850℃、900℃、925℃及950℃）下进行1 h、2 h及4 h的处理。渗层厚度及表面硬度的结果比较表明（见图9.4-8），添加甲酰胺可以使处理温度高于900℃而有效地提高渗速。由此可见，甲酰胺是一种可用于高温碳氮共渗的供氮剂。

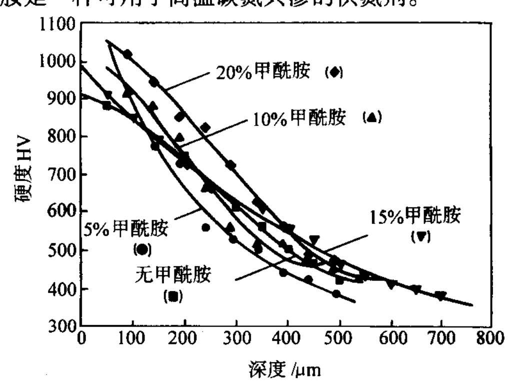


图9.4-8　不同甲酰胺添加量对925℃/1 h处理的SAE8720钢硬度分布曲线的影响

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第 5 章　钢 的 渗 氮

渗氮的概念最初由 Machlet 于 1913 年提出，随后 Fry 在 20 世纪 20 年代进行了系统的研究并获得了相应的渗氮钢（nitralloy）和渗氮工艺专利。

渗氮是将氮原子渗入到金属工件表面的一种化学热处理。对钢铁材料，渗氮温度一般在 400～590℃，因此属于铁素体状态下的化学热处理。而前面所讨论的渗碳（第 3 章）和碳氮共渗（第 4 章）属于以渗碳为主，在奥氏体状态下的化学热处理工艺。与渗碳或碳氮共渗相比，渗氮可以大幅度提高钢的表面硬度、耐磨性、抗咬合性能和疲劳性能。由于渗氮温度相对较低，零件心部无组织转变，而且渗氮后无需淬火，所以渗氮零件变形很小。渗氮工艺在要求耐磨性高、疲劳强度好和热处理变形小的精密零件的生产中广泛应用，并且已经成为机械制造业中最重要的化学热处理工艺之一。

钢的渗氮可以在固体、液体、气体和等离子体介质中进行，但是固体渗氮已基本不在工业生产中应用，液体渗氮也因环境立法要求而逐渐减少。本章重点介绍目前在工业上最为常用的气体渗氮，而从前景来看十分重要的离子渗氮将在后面第 9 章中讨论。

1　渗氮原理

1.1　Fe-N 系中的相组成

铁氮相图是了解氮化层组织形成的基础，图 9.5-1 是 Fe-N 相图的低氮部分。从该平衡状态图可知，Fe-N 系中可能有 5 种不同的平衡相：

1）α 相是氮在　α-Fe（铁素体）中的间隙固溶体，体心立方点阵，又称含氮铁素体。其中氮的最大溶解度为 0.1%（590℃），室温时下降至 0.004%。

2）γ 相是氮在　γ-Fe（奥氏体）中的间隙固溶体，面心立方点阵，又称为含氮奥氏体。γ 相很软，硬度为 160HV。γ 相只在 590℃以上稳定存在，在 590℃时 γ 通过共析反应转变为 α 相及 γ′相：＋γ′（5.6%N）（2.35%N）→α（0.1%N）相。

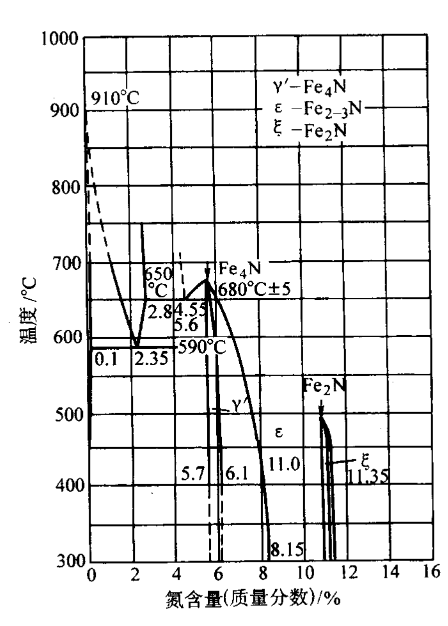


图 9.5-1　铁氮平衡相图

3）γ′相是以化合物 Fe_4N 为基的固溶体，氮质量分数在 5.7%～6.1%之间变化，通常用 Fe_4N 来表示，γ′相是有序面心立方点阵的间隙相，硬度约为 550HV。

4）ε 相也是氮质量分数在很大范围内可变的有序密排六方点阵间隙相，硬度约为 265HV。室温时氮质量分数为 8.1%～11.1%，是以 $Fe_{2-3}N$ 为基的固溶体。一般用 $Fe_{2-3}N$ 来表示。

5）ξ 相是以 Fe_2N 化合物为基的固溶体，氮质量分数在 11.0%～11.35%之间。ξ 相是具有斜方点阵的间隙相，性脆。一般认为渗氮层的脆性与其有关。

1.2　渗氮层的形成

渗氮是一个典型的反应扩散过程，根据上述 Fe-N 相图，可以考察纯铁在 500～590℃之间氮化时，渗层的成分和组织变化。如图 9.5-2a 所示，在渗氮过程中，铁表面吸附的氮原子先溶入 α-Fe 中形成固溶体（含氮铁素体），当氮溶解度超过其在 α 相中溶解量极限时在渗氮层的表面形成 γ′-Fe_4N 相，然后在达到 γ′极限固溶度时再形成 ε-$Fe_{2-3}N$ 相。随时间的延长，氮继续由表面向内部扩散从而使渗层厚度增加，组织由表向内为 ε 相，γ′相和 α 相（图 9.5-2b）。当渗氮组织炉冷到室温时，ε 相中会析出 γ′相，α 相区也会有 γ′析出。因此，纯铁渗氮后的组织，如图 9.5-2c 所示，由表向心部依次为 ε→ε＋γ′→γ′→α＋γ′和 α。其中表面的 ε，γ′及其混合组织称为化合物层。因其具有良好的抗腐蚀性能，经硝酸酒精溶液腐蚀后，在光学显微镜下呈白色，如图 9.5-3 所示，所以化合物层又叫白亮层。化合物层以下的 α＋γ′以及含氮铁素体（α）相区称为扩散层。

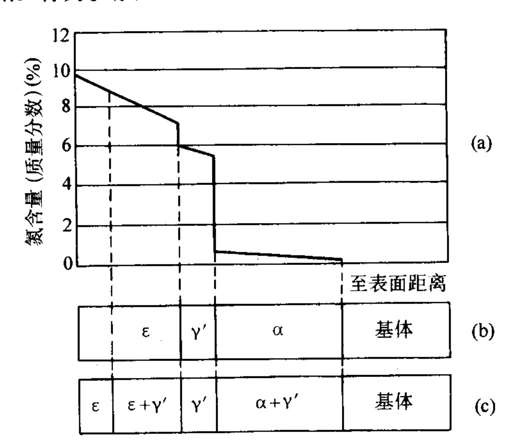


图 9.5-2　纯铁在 500～590℃之间氮化时

（a）渗层成分　（b）渗层组织　（c）缓冷到室温时的组织示意图

普通碳钢渗氮层也由化合物层和扩散层组成。但是，钢中的碳可以溶于渗氮层的 ε、γ′以及 α 相中。其中碳在 ε 相中的溶解度大，而且能促进 ε 相的形成。当碳溶入 ε 相时导致其氮质量分数下降，但 ε 相仍具有高硬度，而其脆性明显降低。

1.3　渗氮强化机制

纯铁及碳钢渗氮后，表面的化合物层有一定的硬化和耐磨作用。在扩散区尽管氮在铁中的固溶和氮化铁的析出产生一些强化，但是其强化效果都非常有限。

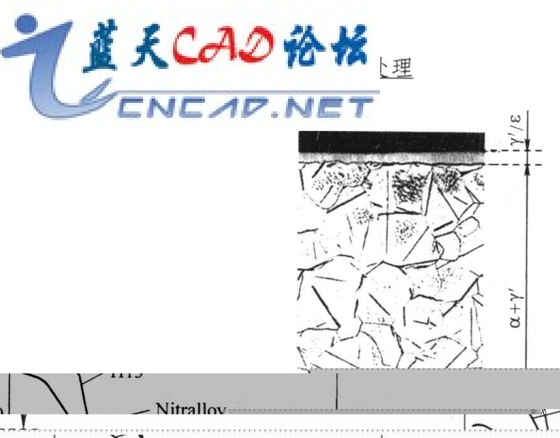
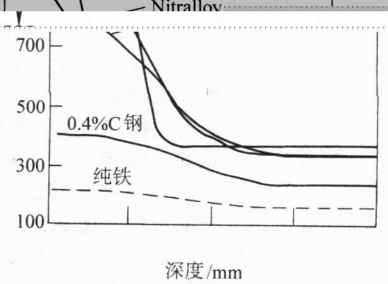


图 9.5-6 比较了纯铁，普通碳钢以及合金钢相同工艺条件渗氮层内的硬度分布曲线。可以看出，纯铁渗层的硬度不到 200HV，0.4%C 碳钢渗层的最大硬度也不超过 HV400。相比之下，几种合金钢渗层的硬度要高得多。含 5%Cr 的热作模具钢渗层的硬度高达 1000HV 以上，但其渗层的厚度远低于其它几种钢。



5　合金元素及碳含量对渗氮层深度与硬度的影响
7%C-5.00%Mo-1.00%V)；Nitralloy 成分见表 9.5-1；
709M40（0.40%C-1.00%Cr-0.30%Mo）

渗氮钢

证工件心部具有足够强度，渗氮钢的碳质量分数%以上。但是如果渗氮用钢的碳质量分数过高，获得必要的心部强韧配合，而且也可能使渗氮层。其主要原因是当钢中碳质量分数较高时，在调、Mo、Ti 等易先形成碳化物，因此在氮化时形散强化效果会降低。因此渗氮用钢的碳质量分数0.45%之间为宜。

了产生显著的氮化物析出硬化效应，渗氮用钢l、Ti、Cr、Mo、V 等渗氮物形成元素。如图 Al 和 Ti 可以产生最为显著的硬化效果；Cr 在%时效果不很明显，但随着含量的进一步增加；而 Mo、V 的硬化效果则比较弱。同时上述元高工件在预处理时淬透性。但应指出，渗氮后层深度会随强氮化物形成元素的增加而明显减

氮用钢的选择要兼顾心部性能的要求（如淬透定性、回火脆性)、渗层表面硬度及有效硬化层指标以及工件的使用条件等因素。应用最多的是渗氮钢，如国内的 38CrMoAl，英国的 905M39 或loy（表 9.5-1)。其中的 Al 可在渗氮时形成极硬500℃）的 AlN 以提高表面的硬度、耐磨性及红和 Mo 也能起到一定硬化及提高淬透性和回火稳。Mo 还可以防止渗氮时可能引起的回火脆性，高钢的淬透性和回火稳定性。

述渗氮钢外，许多其他钢种也可以用作渗氮钢。①以抗大气及雨水的腐蚀为主要目的的低、中碳15，20Mn 等)；②以提高耐磨和疲劳性能为主的（调质钢）（如 40Cr，35CrMo，20CrMnTi 等)；③磨性及热硬性为目的的工模具钢（如 Cr12，Cr2W8V，W18Cr4V 等)；④以提高耐酸碱介质及的的不锈钢（如 1Cr18Ni9Ti 或 AISI316 等)。

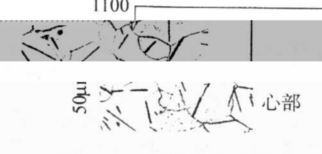


图 9.5-3　纯铁渗氮后缓冷组织

当钢中含有 Al、Cr、Mo 等合金元素时，在渗氮过程中随着 N 原子向里扩散，N 和合金元素形成共格的偏聚区（G=P 区）和过渡氮化物 α-$Fe_{16}N_2$ 析出，最后形成细小弥散 AlN、CrN 等合金氮化物。与氮化铁相比，合金氮化物有更高的硬度和稳定性。它们通常以细小弥散状态分布在渗氮层内产生强烈的弥散强化，从而使合金钢渗氮层具有更高的硬度（图 9.5-4）和耐磨性。因而工业生产中一般适用于渗氮的钢要求含一定量的合金元素。随合金元素含量增加，合金氮化物析出数量增加，渗层的硬度也相应增加。但是，如果渗氮温度过高或处理时间太长，则由于这些碳化物的偏聚长大而使弥散强化效果变差，渗层硬度下降（图 9.5-5)。必须指出，所有合金元素都在不同程度上降低氮在钢中的扩散速度，当钢中合金元素含量增加时，相同工艺条件下渗层厚度变浅。

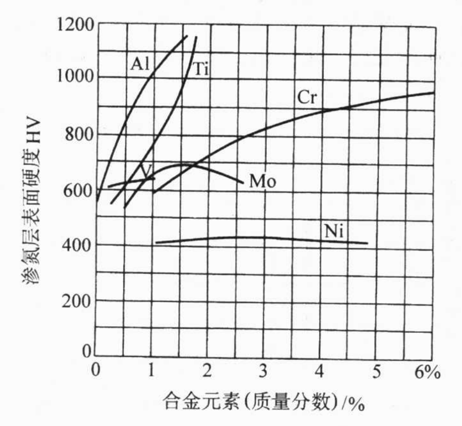


图 9.5-4　合金元素对渗氮层硬度的影响
（基体材料 0.35%C-0.30%Si-0.70%Mn）

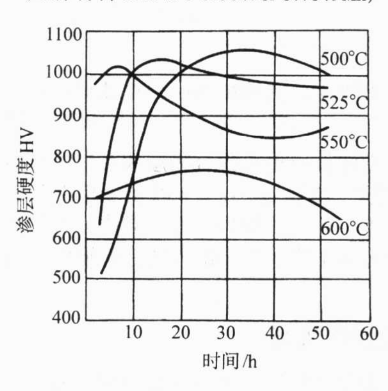


图 9.5-5　渗氮温度与时间对 38CrMoAl 钢渗层表面硬度的影响

图 9.5-6
H13（0.3

1.4　常用

为了保证一般在 0.10则不但难以的硬度下降质后钢中 Cr成渗氮物弥以 0.15%～

同时为一般含有 A9.5-4 所示，含量低于 1%而越趋有效素也可以提的有效硬化少。

因此渗性、回火稳深度的技术含 Al-Cr-Mo美国的 Nitral且稳定（≤6热硬性；Cr定性的作用。并进一步提

除了上主要包括：①钢（如 08，1合金结构钢以提高耐磨Cr12MoV，3耐磨性为目的



表 9.5-1 典型渗碳钢的牌号与成分

钢号	化学成分（质量分数）/%					使用地区
	C	Mn	Cr	Mo	Al	
38CrMoAlA	0.35～0.42	0.30～0.60	1.35～1.65	0.15～0.25	0.70～1.10	中国
905M39/Nitralloy	0.35～0.43	0.40～0.65	1.40～1.80	0.15～0.25	0.90～1.30	英国、美国

1.5 渗氮用钢的预先处理

(1) 预先热处理

由上述1.3节讨论可知，渗氮钢在渗氮后主要通过细小氮化物弥散析出强化，渗氮后不需后续处理，因此渗氮前的预先热处理非常重要。渗氮前一般采用调质处理以满足对心部强韧配合的要求，同时也为渗氮处理提供一个较为稳定的预处理组织。

一般来说，为了保证心部组织的稳定性，通常预处理的回火温度比渗氮温度高50℃左右。但是，应该指出，渗氮层的硬度及渗层厚度也与回火温度有关。例如当709M40 (0.4% C-1.1% Cr-0.3% Mo) 钢的回火温度由500℃提高到700℃时，虽然渗氮后总渗层深度从0.9 mm增加到1.2 mm，但是表面硬度从780HV50减少到600HV50，同时有效硬化层深度（从表面至500HV的深度）减少一半（图9.5-7）。其主要原因是回火温度越高，钢基体中的氮化物形成元素含量则越低，从而使渗氮时的硬化效果变弱。

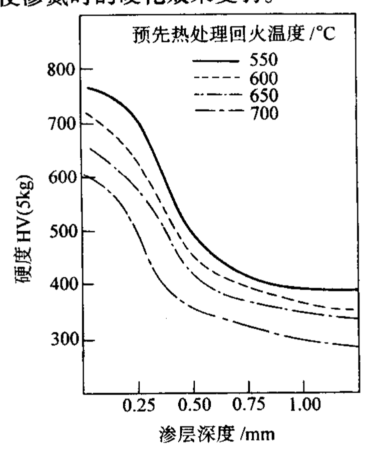


图9.5-7 预先热处理对709M40钢氮化层硬度的影响
(709Mo40：0.4%C-1.1%Cr-0.3%Mo)

(2) 局部防渗及表面活化处理

根据使用及后续加工的要求，有些工件的局部不允许渗氮，因此，在渗氮前进行局部防渗处理。对于气体渗氮可以采用刷镀进行局部镀铜（≥0.03 mm）或用水玻璃加石墨粉的涂料局部涂覆。而对于离子氮化，则可以采用较方便的机械屏蔽法或镀铜法进行局部防渗处理。

对于铬含量较大的耐热钢及不锈钢，其表面致密的铬的氧化物膜（钝化膜）会在气体渗氮时阻碍氮的吸附与吸收。因此，在气体渗氮前必须去除耐热钢及不锈钢表面的钝化膜，例如采用喷砂或化学处理。在等离子渗氮时，不采用上述去钝化膜方法，因为在加热阶段的离子轰击可以溅射掉表面的氧化膜。

2 气体渗氮

2.1 渗氮反应及气氛控制

气体渗氮使用氨气或氨和氮的混合气体作为氮源。设备主要由渗氮炉、供气系统、氨分解测定系统或氨气分析仪和测温系统组成。渗氮炉用可密封性良好的井式电炉、钟罩炉和箱式炉体。工件装在由镍基合金或不锈钢制的渗氮罐内，处理温度在490～530℃。当渗氮气体送入渗氮炉内后，由于加热及钢表面的催化作用，氨按下列反应式分解：

$$2NH_3 \longrightarrow 2[N] + 3H_2 \quad (9.5\text{-}1)$$

反应产物中部分活性氮原子被工件表面吸收并向心部扩散，形成渗氮层。其余氮原子结合成氮分子最后排出炉外。上述渗氮气氛的氮势（r_N）正比于 $P_{NH_3}/(P_{H_2})^{3/2}$，但一般定义为：

$$r_N = P_{NH_3}/(P_{H_2})^{3/2} \quad (9.5\text{-}2)$$

目前有二种气氛控制方法：一种是传统的控制氨分解率的方法；另一种是控制气氛氮势的方法。目前国内一般使用第一种方法。

传统的气体渗氮采用无水纯氨作为渗氮介质，以改变氨流量来控制氨的分解率，从而达到控制气氛的渗氮能力的目的。气体渗氮炉内的气氛由 N_2，H_2 和 NH_3 三种气体组成，其中 H_2 和 N_2 所占体积百分比称为氨的分解率。由式（9.5-2）可知，氨分解率越低（通氨越多），则气氛的氮势越高。氮分子很难被工件吸收，不能起渗氮作用。只有氨与钢表面接触时才能有效提供活性氮原子产生渗氮效果。当氨分解率低时，炉内气氛中有足够的氨以提供渗氮所需的活性氮原子，因而渗氮能力强。反之，当氨分解率高时，大量的氨分解形成惰性氮分子和氢分子，从而使炉内气氛渗氮能力下降。氨分解率随温度增加而增加，随氨气进炉量增加而降低。氨分解率的控制可以通过调节炉内温度或改变氨气进炉流量来实现。

上述传统渗剂和控制方法虽然可以在一定范围内改变气氛渗氮能力或氮势，但整个水平总的来说太高，在工件表面易形成脆性的白亮层。氮势对于性能要求比较高的工件（如曲轴等）在处理后要求用磨削，研磨或化学方法除去白亮层，费工费时且对环境不利。

目前总的发展趋势是用氨－氢混合气体进行可控渗氮 (controlled nitriding)。由式（9.5-2）可知气氛的氮势由介质中氨气和氢气的比例来决定，因此可以用氢气稀释氨气的办法来调节气氛的氮势或渗氮的能力。贝尔（Bell）等人找到了钢表面开始形成白亮层时炉气中的氨气含量的门槛值（图9.5-8）。因此如果用大流量 NH_3/H_2 比值恒定的气体通入炉内并维持气氛氮势在门槛值之下，则可形成无白亮层的氮化表面层－光亮氮化（bright nitriding）。较详尽的可控渗氮工艺

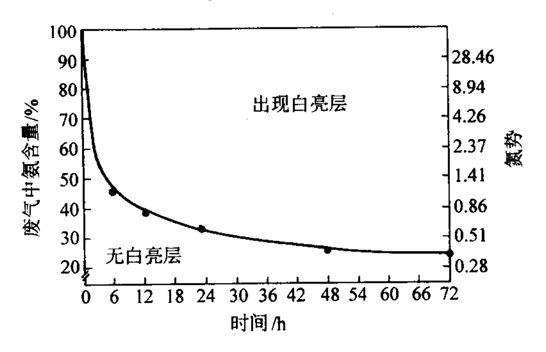


图9.5-8 709M40钢（0.4%C-1.1%Cr-0.4%Mo）渗氮时生成白亮层的氮势的门槛值曲线



将在本章6.1节中介绍。

2.2 渗氮工艺参数及控制

(1) 气体渗氮工艺参数

气体渗氮工艺参数主要有：

1) 渗氮温度 渗氮层厚度受扩散控制，随渗氮温度的提高，氮在钢中的扩散速度加快，渗层深度增加。但当渗氮温度过高时，合金氮化物容易聚集长大，从而使渗层硬度下降(图9.5-5)。一般最常用的气体渗氮温度在490～530℃之间。

2) 渗氮时间 渗层深度随保温时间延长按抛物线关系增长。渗氮初期增长率较大，随后减缓。渗氮时间取决于渗氮温度和要求的层厚（一般在0.2～0.7 mm范围内)。在540℃渗氮，渗层厚度为0.5 mm时，渗氮时间为50～60 h。随时间延长，渗氮层硬度也会因合金氮化物聚集长大而降低。

3) 氨分解率 目前国内大多数气体渗氮采用调节氨流量以改变氨分解率，从而控制气氛的供氮能力。氨分解率一般控制在15%～40%范围内。分解率过低会使渗层硬度偏低，但分解率过高，则易形成脆性白亮层。

(2) 典型的气体渗氮工艺

1) 一段渗氮法，又叫单程渗氮或等温渗氮。该工艺采用恒定渗氮温度（480～540℃），通过调节氨分解率来控制渗氮层的质量。在渗氮初期（强渗期）采用较低的氨分解率使炉气具有高的氮势，工件表面迅速吸收大量氮原子使渗层表面有高的氮浓度和浓度梯度。在中间阶段（扩散期)，氨分解率提高到30%～40%，使表层氮原子向内扩散，增加渗层深度。保温结束前（退氮期），氨分解率增加到70%以上，进行退氮处理使化合物层厚度降低。一段渗氮的优点是渗氮温度低，零件的变形小、渗层硬度高；缺点是生产周期长，成本高。例如渗氮层厚为0.5 mm时，渗氮周期长达60～80 h。适用于变形要求严格、硬度高的零件。

2) 两段渗氮，又叫双程渗氮。也选用三种不同的氨分解率以达到强渗，扩散和退氮的目的。但是两段渗氮使用两种不同的温度。强渗期选用较低的温度和低的氨分解率，在渗氮零件表面建立起高氮浓度的同时，使渗层得到细晶粒的氮化物，保证渗层具有比等温（一段）渗氮得到的渗氮层的更优良的性能。扩散期降低氨分解率，同时提高温度以加快氮原子的扩散速度。最后的退氮阶段仍保持较高的温度并进一步提高氨分解率以减少化合物层的厚度。由于二段渗氮法扩散期的温度较一段渗氮高，因而有效地提高了氮在渗层中的扩散速度，缩短了渗氮时间。两段渗氮法适合于渗氮层较深的零件。

除了以上两种典型的工艺以外，气体渗氮还可采用三段渗氮，循环两段渗氮等工艺以提高渗层质量，缩短生产周期，降低生产成本，提高渗氮炉利用率。

2.3 影响渗氮层硬度的主要因素

由前面的讨论可知，气体渗氮层的硬度与深度与下列因素密切相关：①渗氮用钢的合金元素种类与含量、碳质量分数、预先热处理的回火温度（或心部硬度)；②渗氮温度、时间和氮势。表9.5-2总结了上述因素对光亮渗氮处理（即无氮化物层）后氮化层最大硬度，总渗层厚度及硬度分布的陡峭程度的影响。

表9.5-2 钢的成分及渗氮条件对氮化层硬度分布的影响

影响因素	渗氮层最大硬度	总厚度（D）	过渡层厚度/总厚度①
处理温度 ⇑	⇓	⇑	⇑
合金元素种类 Mo→Cr→Ti，V，Al	⇑	⇓	⇓
合金元素质量分数 ⇑	⇑	⇓	⇓
心部硬度⇑	⇑	⇓	⇓
碳质量分数⇑	⇓	⇓	⇑
氮势⇑	⇑	⇓	⇓

① 过渡层厚度与总渗层厚度之比也反映了渗层/基体界面的移动性或硬度曲线分布的陡峭程度。

注：⇑表示上升或增多；⇓表示下降或减少。

3 其他渗氮方法

3.1 盐浴渗氮

盐浴渗氮是将工件浸入到熔融状态含氮盐中加热保温以达到渗氮目的。盐浴渗氮处理温度偏向于渗氮温度上限(550～570℃)。由于盐浴的氮势比较高，处理时间较短(1～4 h)。传统的盐浴使用含有氰化钠和氰化钾的混合盐，例如（30%～40%）KCN+（60%～70%）NaCN以及百分之几的Na_2CO_3+NaCNO。在盐浴中的氰化物在表面氧化成氰酸盐：

$$2NaCN + O_2 \longrightarrow 2NaCNO$$

在渗氮温度并在钢铁表面的催化作用下，氰酸盐按下列反应式分解释放出氮原子：

$$4NaCNO \longrightarrow Na_2CO_3 + 2NaCN + 2N + CO$$

一直到20世纪50年代中期，盐浴渗氮只是少量用于短时间（<30 min）高速钢切削刀具的处理。主要问题是处理质量波动及处理工件表面的过量腐蚀，其原因之一是氰化物主要在盐浴表面与氧反应形成氰酸盐，因此氰酸盐浓度与盐浴深度有关。上述问题在10年后得到解决。其一是使用钛坩锅替代钢坩锅；其二是采用向盐浴中吹含氧气体（德国迪高沙（Ddgussa）公司的Tufftride专利技术）或在盐浴中添加少量硫化物（法国的Sulfinuz专利技术）以促进NaCNO的形成而加速氮化过程。

氮碳原子稳定ε-$Fe_{2\sim3}N$相，因此盐浴渗氮形成的化合物层以ε-$Fe_{2\sim3}N$为主，具有较高的抗蚀性和抗咬合性能和较低的脆性。渗层深度浅时（≤0.4 mm)，处理周期比气体渗氮短30%～50%。但是传统盐浴渗氮使用毒性大的氰盐混合物，其中钠和钾的氰化物更是剧毒。因而操作者的安全保护、零件渗氮后的清洗、废盐的中和与处理都增加了盐浴渗氮的难度和生产成本。为了解决这些问题，多种低氰和无氰盐浴渗氮技术得以发展。例如无氰盐浴渗氮使用$CaCl_2$、$BaCl_2$、NaCl的混合物，在熔融状态下通入氨气以实现渗氮。尽管如此，盐浴渗氮工作条件差，环境污染严重，已逐渐被气体渗氮特别是离子渗氮技术所取代。

3.2 固体渗氮

固体渗氮与第3章中介绍的固体渗碳工艺相似，氮渗剂由供氮剂（如尿素等含氮有机化合物）和填充剂（如多孔陶瓷粒等）组成。渗氮温度一般在520～570℃范围，而处理时间一般不超过12 h。为了能在渗氮温度缓慢均匀地分解出活性氮原子，可采用多孔陶瓷等在尿素水溶液中浸泡后按一定比例与工件装箱。一般来说如果处理温度与时间相同时，固



体渗氮可以形成与气体渗氮类似的表面硬化效果，渗氮工件表面上可观察到一些小孔和剥落。由于其固有的缺点（如效率低，渗层质量不均匀，重复性差），在生产上此类渗氮工艺已很少使用。

4 渗氮零件的检验和缺陷

4.1 质量检验

对渗氮工件的技术要求一般包括表面硬度、渗层深度、渗层脆性、金相组织、心部硬度和变形量。渗氮后应按国家或行业标准进行检验。

由于渗氮层一般比较薄，因此要注意载荷的选择，防止"压穿"渗氮层。此外还应注意同一渗氮层用不同载荷测定时，会得到不同的硬度值。因此，为获得比较可靠的表面硬度测定结果，应使用维氏显维硬度机测量。和第 3 章中渗碳层定义相同，渗层深度测定一般分为全渗层与有效渗层两种。国内一般用金相法或硬度法来评定全渗层深度，但金相法不易确定渗层/基体界面，其精度受主观因素影响较大。国外比较倾向于用硬度法来评定。在生产过程中用比较快捷的光谱分析法（glow discharge spectroscopy）进行检验和监控。从应用的角度来看，有效硬化层深度比全渗层深度更为有用，但必须明确指出用来确定有效层深度的临界硬度值（如500HV）。

渗层脆性主要与表层氮化物的厚度与种类以及渗层中脉状、波纹状、网状等不正常氮化物有关。目前一般用维氏压痕的完整性程度来评定，虽然已有评级标准图，但脆性级别确定受主观因素影响较大。较为可靠的评定方法还在发展中，如采用声发射法测定，但由于设备及环境要求高而很难实用。

金相组织检查主要包括渗层组织及心部组织。正常的渗层组织应该是表面白亮层很薄或没有，内部没有网状或鱼骨状氮化物，脉状氮化物不太厚。调质处理的心部组织应为回火索氏体，基本上没有游离铁素体。

渗氮零件的变形一般远比渗碳、淬火零件小。渗氮处理后零件尺寸略有增加，其长大量约为渗层厚度的3%～4%。

4.2 渗氮缺陷及预防

渗氮件的缺陷种类很多，主要涉及到外观、力学性能，组织结构及几何尺寸等方面。表 9.5-2 中已列出了影响渗氮层硬度的各种因素，而一些常见的缺陷及应对措施列于表 9.5-3。

表 9.5-3 渗氮件常见缺陷产生原因及防止措施

缺陷种类	产生原因	防止及补救措施
表面氧化色	渗氮罐漏气，使空气进入 冷却时供氨不足或出炉温度太高 干燥剂失效，氨中含水量高或管道中积水	加强渗氮罐密封 200℃以下出炉适当增大冷却时氨含量 更换干燥剂 一般仍可投入使用，不需补救
表面硬度不均匀	工件表面未清洗干净 炉气、炉温不均匀 装炉量过大，工件之间间距过小	采取相应措施 补救办法：进行补充渗氮处理
渗层硬度低	处理温度偏高 氨分解率太高（氮势太低） 新换渗氮罐或渗氮罐久未退氮	调整处理温度，检查测温系统 降低氨分解率 新罐预渗；渗氮罐定期退氮
渗层太浅	处理温度偏低或处理时间太短 工件未经调质预处理 炉气循环不充分	采取相应措施 补救办法：进行补充渗氮处理
渗层脆性太大	表面氮溶度过高出现高氮相 预处理时工件表面脱碳 渗氮时工件表面脱碳	采取相应措施如降低气氛氮势，加工掉脱碳层及降低含水量 补救：磨去白亮层或用低氮势退氮处理
渗层网状及脉状氮化物	气氛氮势过高 渗氮温度太高 原始组织晶粒粗大 渗氮件表面粗糙，有尖角和尖的棱边	选择适当氮势及氮温度 适当降低预处理淬火温度 改进设计，尽量避免尖角或锐边 补救：500～560℃/10～20 h 扩散处理
渗层鱼骨状氮化物	工件表面脱碳 原始组织中的游离铁素体过多	严格控制调质处理工艺，防止脱碳及游离铁素体形成 防止渗氮罐漏气
渗氮件变形过大	机加工及热处理残余应力较大 工件形状复杂，厚薄尺寸悬殊 工件装炉方式不当 炉温不均匀，局部偏高	渗氮前进行去应力退火 改进零件设计，尽可能避免不对称 改进装炉方式，减少由工件自重引起的变形 调整渗氮温度，提高炉温均匀性

5 渗氮与渗碳的比较

渗氮和渗碳同是工业界应用最为广泛的两种化学热处理。二者既相似，但又不同。以下就两种工艺的特点，性能及成本作一简单比较，以供选择时参考。

5.1 工艺

从工艺角度出发，渗碳是将碳原子渗入钢内，其处理温度在奥氏体区，一般在 900℃左右。强化主要是通过渗碳后淬火形成高碳马氏体实现的，其机理是马氏体强化。因为处



理温度高，且在奥氏体区域，碳原子扩散速度快，所以可以在较短的时间内形成较厚的渗层。而渗氮是将氮原子渗入钢铁表面，其处理温度在铁素体区，一般在500℃左右。表面强化是通过形成高硬度的化合物层，扩散区的强化是由于合金氮化物的析出而产生的弥散强化。因处理温度低，无需淬火，零件心部无组织转变，因而渗氮后工件变形很小。但同时也因为处理温度低，氮在500℃铁素铁区扩散系数要比碳在900℃奥氏体区低两个数量级，导致氮的扩散速度慢，处理时间长而渗层浅。

5.2 性能

从性能角度出发，渗氮和渗碳都能提高钢铁材料的表面硬度、耐磨性和疲劳强度。但是，合金钢渗氮后表面硬度可达到1 000HV以上，这是渗碳工艺所达不到的。渗氮合金钢的耐磨性比淬火的高合金钢以及渗碳钢都要高。合金钢渗氮后表面形成的化合物层能提高钢在很多种环境下的抗腐蚀性，而渗碳并不提高钢的抗腐蚀性能；与渗碳相比，渗氮可以更有效地提高疲劳强度，特别是对缺口试样。

5.3 成本

从经济角度出发，渗氮生产周期长，例如渗碳6～9 h可获得1 mm的渗层，而气体渗氮40～50 h才能产生0.5 mm厚的渗氮层。所以渗氮的成本相对较高。另外渗氮处理一般要求钢含一定量的铬，钼，铝等合金元素以达到高的硬化效果。渗碳速度快，选用成本低的普通低碳或低碳低合金钢即可。所以渗碳的成本相对较低。

表 9.5-4 渗碳和渗氮工艺性能比较

项目	渗碳	渗氮
定义	碳渗入工件表面	氮渗入工件表面
处理温度	850～950℃（奥氏体区）	450～570℃（铁素体区）
处理时间	短（几个至十几个小时）	长（几十个至上百个小时）
渗后热处理	需淬火和回火	无需
硬化机理	淬火形成高碳马氏体 （马氏体强化）	表面形成化合物层 扩散区析出合金氮化物（弥散强化）
渗层厚度	0.25～4 mm	<1 mm
表面硬度	700～900 HV	1 000～1 200HV
疲劳性能	可以提高	显著提高
承载能力	显著提高	可以提高
抗磨粒磨损性能	提高	提高
抗黏着磨损性能	基体不会提高	显著提高（形成化合物层）
抗腐蚀性能	不会提高	可以提高（形成化合物层）
变形量	大（高温过程，需要淬火）	小（低温过程，无需淬火）
适用钢种	普通低碳钢，低碳低合金钢	合金钢（需含Cr，Al，Mo等）
渗层可承受温度	<200℃	≤500℃

6 渗氮技术的发展与展望

作为一种低温化学热处理技术，渗氮已广泛应用于钢铁的表面硬化。目前最为常用的气体渗氮技术以氨气为渗剂，通过测量氨的分解率及调节氨的流量来改变炉气的有效供氮能力。但是，由氮势的定义可知，只测定或监控氨的分解率并不能有效地控制渗氮气氛的氮势。因此，传统的气体渗氮一般会形成较厚（可达20～25 μm）的由ε（$Fe_{2-3}N$）和γ′（Fe_4N）组成的化合物层（或称白亮层）。一般认为此类白亮层较脆，会降低齿轮及曲轴的弯曲疲劳强度，因而在处理后要除去。例如，曲轴制造商在曲轴气体渗氮后要用成本较高的磨削来去除曲轴轴承面的化合物层。先进渗氮技术的主要发展方向就是能够精确控制化合物层来得到所需的渗层结构与性能（图9.5-9）。目前最为重要的发展是可控渗氮与离子渗氮。

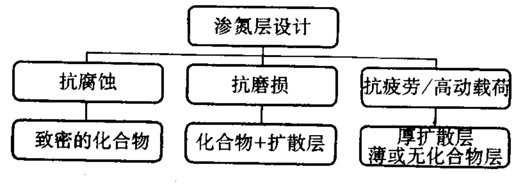


图 9.5-9 渗氮层的设计

6.1 可控渗氮

渗氮气氛的控制是气体渗氮工艺中最为重要的一环。如果气氛不能提供足够的活性氮原子，则处理层的硬度和深度将达不到技术要求值，从而导致低的承载能力及疲劳强度；反之，如果渗氮气氛中氮的供氮能力过大，则会形成厚的脆性化合物使渗氮层变脆。氮势传统的氨分解率测量及氨流量的调控并不能精确、有效地控制渗氮气氛的活度和氮势。实际上不少研究与生产实践发现，氨分解率相似的气氛具有不同的氮势。

20世纪70年代贝尔（Bell）与其他合作者在这方面进行了有益的探讨并建立了可控渗氮及氮势的概念。如2.1节中所介绍的，根据氮势门槛值曲线（图9.5-8），适当调节氨的含量则可以获得没有白亮层的渗氮层组织。与此同时，波兰的一些研究者发展了一种更为完善的可控渗氮的方法，并由加拿大的Nitrex Metal公司完善并逐渐推向全球市场，其商业名为Nitreg。其主要特点是使用与测定和控制碳势相类似的思路，来测定、比较和调节系统的氮势。Nitreg工艺中对气氛中的氨气与氢气直接测量并得到一个稳定的氮势值。此工艺的成功与新的炉内连续测定氢分压的氢探头（HydroNit）的发展及应用有关（图9.5-10）。因此炉气气氛中的NH_3和



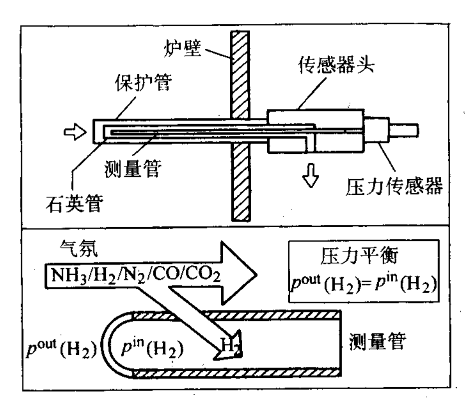


图 9.5-10 Hydronit 氢探头结构与原理

H_2 分压都可以精确测定，炉气的氮势可以直接计算。为了更容易实现对炉内氮势的调控能力，典型的可控渗氮不仅包括氢气与氨还添加少量氧气与氮气，当这些探测技术与计算机控制系统结合而实现对炉气氮势连续测定与调节时，就可实现对渗氮气氛的精确、可靠的控制，即“可控渗氮”。

因此，可控渗氮可以实现对表面化合物层的类型及厚度的精确控制，为实现渗氮层的设计（图 9.5-9）奠定技术基础。其主要优点可归纳如下：①合理控制表面氮含量，防止脆性氮化物的形成，降低表面渗氮层脆性；②防止过厚氮化物的形成，从而加快扩散层的形成速度。在相同处理温度下，可控渗氮可以减少 30%～40%处理时间；③由于氮势可控，因此可用稍高的处理温度（可达 600℃），以进一步提高渗速；④可以形成很薄的渗氮层，从而可以降低表面最后精整的成本。

上述 Nitreg 可控渗氮技术已在许多工业化国家的汽车和航空制造业获得成功应用。例如替代中碳钢感应淬火＋镀锌工艺来处理汽车零件；替代盐浴渗碳以减少铸铁差动机构外壳的处理变形；替代等离子渗氮以更容易且更经济地在碳钢离合器盘上形成 6 μm 厚的化合物层。除了上述汽车零件外，可控渗氮对铝合金挤压模部件的处理特别有效，因为可控渗氮可以防止表面脆性化合物及晶界碳化物的形成，从而减轻该模具部件的剥落。

6.2 离子渗氮

离子渗氮是另一种应用前景十分广阔的现代渗氮技术，这是因为离子渗氮具有渗速快，渗层性能好，无环境污染的特点。离子渗氮的原理与工艺将在第 9 章做较为详细的介绍，本节主要比较上节介绍的可控气体渗氮与离子渗氮的工艺、技术及经济特点。

（1）化合物层控制

离子渗氮与可控气体渗氮都可以实现对化合物层厚度的控制以防止厚的脆性氮化物层的形成。对于离子渗氮来说，一般形成以 γ'-Fe_4N 为主的氮化物层，而可控气体渗氮则可能形成单相 ε-$Fe_{2\sim3}N$ 化合物层。

（2）可处理的材料范围

离子渗氮可处理的材料要比可控气体渗氮更广泛。例如：由于处理时的溅射，离子渗氮可以处理表面有钝化膜的奥氏体不锈钢、耐热合金及钛合金，而可控气体渗氮则比较困难或不经济。与其他气体处理工艺一样，可控气体渗氮一般不适宜于粉末冶金烧结材料，否则会使材料明显变脆。虽然离子渗氮也可用于铸铁工件以形成一层表面 γ'-Fe_4N 化合物层，氮势可控气体氮化则可以形成一层耐滑动磨损性能更好的 ε-$Fe_{2\sim3}N$ 层。

（3）零件形状与装炉

除了后面在第 10 章中将要介绍的活性屏离子渗氮技术外，目前的离子渗氮技术一般要求不要将尺寸悬殊的零件进行混装处理。同时由于空心阴极效应，工件间隙不能太小（＜2 mm）或不通孔难以渗氮。因此，从生产组织及效果来看，离子渗氮要比可控气体渗氮差一些。

（4）零件局部保护

在离子渗氮时可以方便地应用机械屏蔽的办法来进行工件局部防渗，而气体渗氮则要用镀或涂层来实现局部防渗，不仅成本高，且有时很难达到有效防渗。

（5）能耗、气耗与废气排放

从可持续发展角度来看，离子渗氮要优于可控气体渗氮，因为前者处理时间要短些，所用的气体及废气排放要少得多。

（6）处理温度范围

可控气体渗氮的处理温度一般在 460～600℃范围内，而离子渗氮温度范围为 400～600℃。较低的下限温度对奥氏体不锈钢的低温渗氮获得 S 相的处理尤为重要（见第 10 章）。同时，离子渗氮也可用于一些已硬化钢的表面处理（如硬化的高速钢刀具及用于复合表面处理的已渗碳淬火硬化的工件）。

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第6章 氮碳共渗

在钢铁工件表面同时渗入氮、碳并以渗氮为主的化学热处理称为氮碳共渗（nitrocarburising）。当氮碳共渗的温度低于铁－氮系统的共析温度（590℃）时，工件的心部及扩散层均处于铁素体状态，从而称为铁素体氮碳共渗（ferritic nitrocarburising）或俗称软氮化。该工艺的发展始于20世纪50年代中期，现已广泛用来提高钢铁材料的抗咬合能力、疲劳强度及耐蚀性。但是由于铁素体氮碳共渗处理温度较低（<590℃），所形成的表面强化层较薄（一般<20 μm），其承载能力较低。

当氮碳共渗温度升高到Fe-N共析温度之上、但在Fe-C共析温度以下时，化合物的厚度及形成速度可以明显提高。同时由于氮的渗入，在化合物层底下形成了一层奥氏体层，从而此类高温氮碳共渗称为奥氏体氮碳共渗（Austenitic nitrocarburising）。虽称之为奥氏体氮碳共渗，在奥氏体氮碳共渗处理过程中心部并不奥氏体化，从而有别于在第4章中讨论的碳氮共渗（carbonnitriding）。奥氏体氮碳共渗的研究起步于20世纪70年代，现已得到一些初步的应用。

虽然氮碳共渗的工艺、设备和组织特征与渗氮相似，氮碳共渗与渗氮相比具有以下优点：

1）氮碳共渗速度快、生产率高　由于碳的加入，渗层形成速度明显提高。形成0.3～0.5 mm的共渗层只需3～4 h，但渗氮则需几十小时。

2）氮碳共渗化合物层韧性高　由于碳－氮的交互作用，氮碳共渗所形成的白亮层主要由含碳氮的ε相[ε-Fe_{2-3}(N,C)]组成。碳氮ε相的韧性要比渗氮形成的只含氮ε相[ε-Fe_{2-3}(N)]要好；同时，由于氮碳共渗化合物基本上是单相层，因此共渗氮层不会出现由二相（ε和γ′相）失配引起的脆性。

3）适用的材料面广　由于氮碳共渗的主要目的是形成表面化合物层以提高钢铁材料的抗咬合性能，而化合物层的形成与性能基本上不随材料的合金元素种类和质量分数而变，因此氮碳共渗适用于几乎所有钢铁材料，包括碳钢、合金钢、不锈钢、铸铁、粉末冶金材料等。对低碳钢抗咬合及疲劳性能的提高最为明显。

4）高耐磨性　氮碳共渗的化合物层不仅韧性高，而且在边界润滑条件下，由于化合物层中微小孔洞的贮油作用而改善润滑。

显然，氮碳共渗不仅具有渗氮的优点（如变形小，抗咬合，高的耐磨性及耐蚀性），同时又具有脆性低，渗速快，适用面广的特点。因此，从技术、经济和可持续发展的角度来看，氮碳共渗是最具有竞争力的化学热处理技术之一。对很多承载能力要求不很高的零件来说，氮碳共渗是首选的高效、低成本表面处理工艺。

氮碳共渗已广泛应用于钢铁（特别是中、低碳钢）零件的处理。例如，汽车零件（如球墨铸铁、合金钢传动轴等）、纺织机械零件、液压泵零件及其他薄壁件。

本章以讨论铁素体氮碳共渗为主并简要介绍奥氏体氮碳共渗及氮碳共渗后的氧化处理。

1　铁素体氮碳共渗

铁素体氮碳共渗（在不引起混淆的情况下，本节中简称为氮碳共渗）是在含有氮及碳的介质中于570℃左右，处理0.5～5 h以形成具有良好摩擦学性能的表面化合物及其底下的氮扩散层。如果渗后缓冷，细小弥散分布的氮化物将在氮扩散层中形成；如果共渗后淬入热水或油，则形成氮过饱和固溶体。特别是在后一种情况下，材料的承载能力及疲劳强度将明显提高。

氮碳共渗是在早期的液态氰化的基础上发展起来。从20世纪60年代后期开始，氰盐所引起的环境问题及氰盐使用及保管的安全问题开始得到日益重视，从而导致了低毒性盐浴及一系列气体氮碳共渗工艺的快速发展。近年来等离子体氮碳共渗技术也正在发展，以期进一步减低环境污染（见本篇第9章）。

1.1　盐浴氮碳共渗

盐浴氮碳共渗是在20世纪40年代后期由液态氰化演变而成。由于该工艺可以在工件表面形成韧性好的碳氮化合物，因此早期也成为“软氮化”。所用盐浴一般是（40～50）%Na_2CO_3和（20%～25%）KCl；或者是（55～65）%NaCN和（35～45）%KCN。这些盐浴的关键成分是碱金属氰化物XCN及碱金属氰酸盐XCNO（X可以是Na，K，Li等离子），这些盐浴氮碳共渗主要由以下两个反应所控制：

① 氰化物氧化成对应的氰酸盐

$$2XCN + O_2 = 2XCNO \quad (9.6\text{-}1)$$

② 氰酸盐在钢铁表面催化下分解而形成活性氮原子及活性碳原子

$$8XCNO = 2X_2CO_3 + 4XCN + CO_2 + 4[N] + [C] \quad (9.6\text{-}2)$$

式（9.6-1）的氧化主要在盐浴表面进行。由于依靠自然氧化，盐浴的活性不均匀且比较低。通过向盐浴中吹入干燥空气或氧气可以明显使上述反应加快从而增加共渗的速度，即所谓“活化渗氮”。德国迪高沙（Degussa）公司于1962年获得了该技术的专利权及商标名Tufftride。

另一种加快反应式（9.6-1）以增加共渗速度的方法（sulfinuz）是在盐浴中加入硫酸盐（例如Na_2SO_4，K_2SO_4）以促进氰酸盐XCNO的形成：

$$X_2SO_3 + 3XCN = X_2S + 3XCNO \quad (9.6\text{-}3)$$

盐浴中的硫成为有效的反应促进剂。一定量的硫也渗入到工件表层中，因此，Sulfinuz从本质上来讲是液态氮－碳－硫共渗。

上述两种液态碳氮共渗的处理工艺基本相同：预热到350～400℃的工件转移到570℃的共渗盐浴中处理1～3 h。所形成的组织及性能也极相似。Sulphinuz处理层的抗咬合性略高于Tufftride，但从疲劳强度角度看，后者稍胜一筹。

在以上两种促进液态氮碳共渗工艺方法基础上形成了许多略有变化但商业名称各不同的工艺方法：①基于Tufftrid的方法，即mild nitriding（软渗氮），activated nitriding（活化渗氮）及aerated Bath Nitriding（吹气渗氮）；基于Sulphinuz的方法，即sulphidising（渗硫），sulfurising（渗硫）及sulfocyaniding（渗硫氰）。

由于氰化物盐浴对环境的不利影响，一些国家对氰盐浴实行严格控制并逐步限制其使用，因此从1970年以来，一些低质量分数或者无氰化物的盐浴技术得到了发展。例如法国在1975年左右发展了含硫、低毒性Surfulf技术。Surfulf盐浴由锂、钠和钾的氰酸盐和碳酸盐的混合物组成。硫不但可以加快渗氮反应，而且在氧化后可以用来中和氰酸盐。德国也在Tufftrid基础上发展了New Tufftrid（或称Tuffrid TF1）技术。通过加入不含氰化物的再生剂来将碳酸盐再转变成氰酸盐。由于TF1盐浴具有较高的氮势，因此处理周期可以缩短



30%～50%。

此外，以尿素为主的液态氮碳共渗也有不少应用。通过尿素与碳酸盐反应生成氰酸盐，然后由氰酸盐分解成活性氮、碳原子：

$$2(NH_2)CO + Na_2CO_3 = 2NaCNO + 2NH_3 + H_2O + CO_2 \quad (9.6\text{-}4)$$

常用的以尿素为主的液态氮碳共渗盐浴成分、比例及使用温度见表9.6-1。虽然尿素及碳酸盐无毒，氰酸盐分解和氧化会形成有毒的氰化物，仍然对环境不利。

表9.6-1 以尿素为主的液态氮碳共渗盐浴成分比例及使用温度

盐浴组成质量比	使用温度/℃
$(NH_2)_2CO:Na_2CO_3:KCl=3:2:2$	550～580
$(NH_2)_2CO:K_2CO_3:Na_2CO_3:K(OH)=4:2:3:1$	550～560
$(NH_2)_2CO:K_2CO_3:Na_2CO_3:K(OH)=4:3:1:2$	450～460

1.2 气体氮碳共渗

基于环境的考虑及密封式淬火炉技术的发展及其优势，气体氮碳共渗技术在20世纪六七十年代得到了较快的发展。目前，气体氮碳共渗已成为最重要的氮碳共渗方法并得到了广泛应用。

（1）气体氮碳共渗介质

任何气体氮碳共渗处理应该包括至少两个同时的反应：渗氮与渗碳。因此任何气体氮碳共渗介质应该具备同时提供活性氮和碳原子的能力。目前用于气体氮碳共渗的介质品种繁多，根据产生活性渗入原子的原理与过程特点可将其分成两大类：

1）含C-N的滴入渗剂。此类渗剂主要包括甲酰胺、三乙醇胺及尿素。当滴入共渗炉后（一般为井式渗碳炉），直接分解出活性氮、碳原子。此类共渗气氛的可控制性比较差，但设备要求不高，适于小批量生产。

2）氨气/渗碳气混合气体。气体氮碳共渗在密封式淬火炉中进行。适宜的渗碳气体主要包括吸热式气氛（RX）、放热式气氛（NX）、烷类气体等。共渗剂中的氨气在钢表面经催化分解出活性氮原子，渗碳气中CO或CH_4在共渗温度分解出活性碳原子。该类共渗剂具有良好可控性，产品质量稳定，适于大批量自动化生产，但设备投资大。一些先进工业化国家的专业表面热处理公司一般用此方法。

在用氨气加入吸热式气氛（RX）进行气体氮碳共渗时，气氛的碳势用露点仪测定，氮势用控制气氛中氨气的质量分数来控制。NH_3:RX（体积比）≈1:1时，气氛的露点控制到0℃时，可获得较满意的渗层质量与渗速。但是必须严格按照氮碳共渗炉设计制造商的要求进行操作，炉门开启时点燃火帘，否则由于吸入式气氛中含有大量的氢气（30%～40%）而在氮碳共渗温度（570℃）可能引起爆炸。使用放热式气氛［NX］加氨气进行氮碳共渗时，混合气中NH_3:NX（体积比）≈（5～6）：（4～5）。由于放热式气氛中CO的含量较低（<5%），它与氨气混合进行氮碳共渗时所排出的废气中有毒物质HCN的质量分数要比采用吸热式气氛低得多，同时制备成本也较低。

一些研究工作发现如果气体氮碳共渗气氛中含有少量的氧时可以增加ε-Fe_{2-3}（N，C）相的稳定性，从而提高表面化合物层的形成速度。因此在一些氮碳共渗混合气体中会加入少量的氧，例如，使用丙烷-氨气-氧气及甲烷-氨气-氧气混合气氛。

（2）气体氮碳共渗工艺的发展

Lucas Industries公司率先于1965年获得了Nitemper气体氮碳共渗工艺的专利。Nitemper处理在含有50%氨气+50%吸热式气氛的密封式淬火炉中进行，处理温度一般为570℃，处理1～3 h后油淬。在处理时封密炉中的压力略高于大气压力以防止由于空气漏入而引起的爆炸危害。经Nitemper处理的渗层组织与性能与盐浴处理（如Tufftrid）的相似，但表面化合物中孔洞要比盐浴处理的略少。美国IPSON公司将此专利技术推上市场并在很多国家获得广泛应用。Nitemper工艺的最主要局限是使用单一比例的共渗气氛及缺乏可靠的气氛监控能力，因此共渗质量的重复性较差。

重要的改进与发展包括共渗气氛的控制及二阶段Nitemper。可控氮碳共渗（controlled nitrocarburising）可以部分地克服Nitemper的不足之处。该技术仍使用氨气/放热式气混合气体。气氛中的氮势和碳势预先设定到一定值，在处理过程中炉气中的氮势通过用红外气体分析仪测定氨含量来控制，炉气中碳势通过维持吸热气氛的露点来控制，以达到较为精确的工艺过程控制和提高不同炉次共渗质量的重复性。但是必须指出，当共渗气氛中含有氨和CO（特别当氨的含量及气氛的露点较高时）时，由于水在气体采样管道中的凝集及氨和CO的溶入而使气体精确分析变得困难。这一问题可通过适当地加热测量仪器的气体采集器管道而得到极大改善。

为进一步改进Nitemper气体氮碳共渗工艺，Edenofer研究和发展了两阶段Nitemper技术。由于共渗化合物层的ε相的质量分数随气氛中CO_2的量而增加，因此在第一阶段使用高的CO_2量即低的碳活度以促进 化合物层的快速形成；在第二阶段使用高的CO含量以增加化合物层中的碳质量分数从而提高其韧性及耐磨性。

其他的一些专利技术还包括Soft Nitriding，Triniding，Nitroc，Nicovac和Nitrotec。Nitrotec实质上是一个氮碳共渗－氧化复合处理工艺，将在本章第3节中作详细介绍。其余专利技术的特点汇总于表9.6-2中。

表9.6-2 其他专利技术的特点

专利技术	氮碳共渗气氛	其他工艺特点
Soft Nitriding	$NH_3/CH_4/O_2$ 或 CO_2	处理层的抗咬合性能优于盐浴处理
Triniding	20% N_2 + 80%放热式气	惰性安全共渗气氛
Nitroc	50% NH_3/50%低纯度放热式气	与Triniding相似
Nicovac	49% NH_3/49% CH_4/2% O_2	真空工艺、形成含氧Fe_{2-3}(N，C)

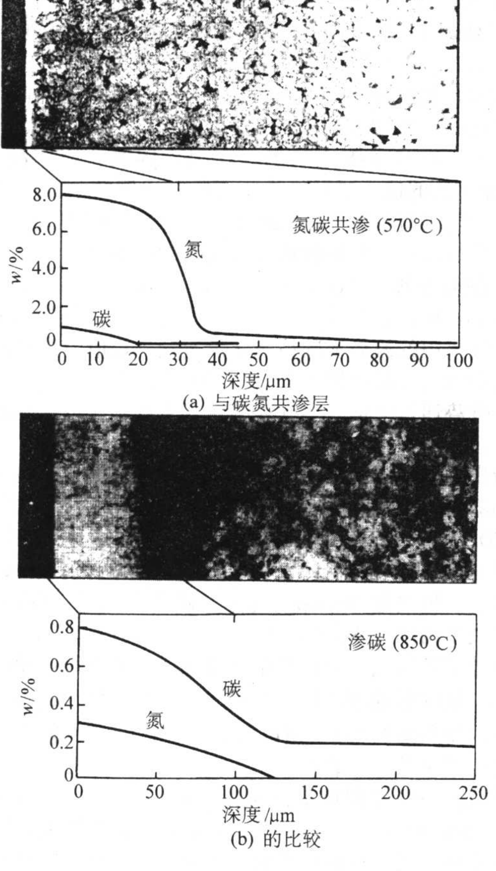
1.3 铁素体氮碳共渗层的组织与性能

虽然铁素体氮碳共渗方法众多，但是共渗层的组织特征基本相同，即由表面化合物层（或称为白亮层）及其底下的扩散层所构成（图9.6-1a）。由第4章讨论可知，碳氮共渗层主要由含氮马氏体和残留奥氏体组成。很明显，铁素体氮碳共渗层的组织不同于碳氮共渗层（9.6-1b）。由图9.6-1可以看出，铁素体氮碳共渗层以含氮为主，而碳氮共渗层以含碳为主。从金相组织来看，铁素体氮碳共渗层（图9.6-1a）看起来和渗氮层（图9.5-3）很相似。但是，渗氮层主要由γ′-Fe_4（N）组成，而由于碳-氮的交互作用，氮碳共渗所形成的白亮层主要由ε-Fe_{2-3}（N，C）组成（图9.6-2）。

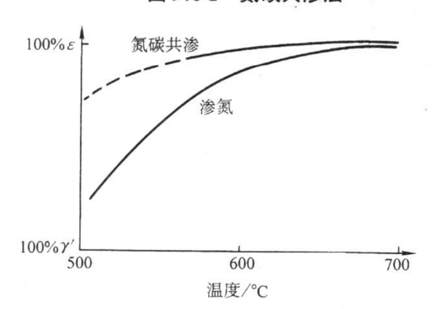
（1）化合物层结构及咬合性

氮碳共渗所形成的化合物层的组成及其固溶度范围可以从Fe-C-N三元相图的相应界面来决定。但是值得指出，贝尔等人的实验结果表明由Nauman及Langerscheid于1965年





(a) 与碳氮共渗层



(b) 的比较

图 9.6-1　氮碳共渗层

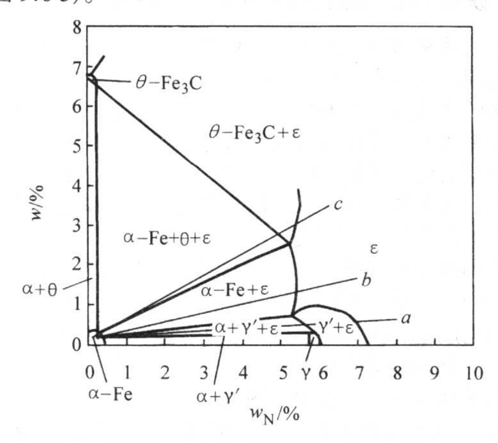


图 9.6-2　渗氮及氮碳共渗所形成的白亮层组成

发表的相图并不能用来真实地预测或解释有关研究结果。Slycke 等提出了经修改的新的 Fe-C-N 在 570℃左右的等温相图（图 9.6-3）。

图 9.6-3　Fe-C-N 在 570℃的等温相图

在共渗层中可能出现下列 4 个相：α（固溶体），θ（渗碳体），ε-Fe_{2-3}(N，C)及 γ'-Fe_4（N，C）。因此不同的 N 与 C 的浓度分布可形成许多不同的化合物层结构。经一般的氮碳共渗工艺处理后的大多数碳钢及铸铁，其共渗层由表及里为 ε-Fe_{2-3}(N，C)主的白亮层，γ'-Fe_4（N，C)薄层及 α 扩散层，即浓度分布沿着直线 a 变化。要获得单相 ε-Fe_{2-3}(N，C)，共渗层的氮、碳成分应沿直线 b 变化，即通过 ε 和 ε + α 相区。而如果渗层中碳质量分数过高，则有可能形成 γ'-Fe_4（N，C)和 θ（渗碳体）的混合层，即沿着直线 c 变化。必须指出，只有在共渗后淬火才能获得上述等温相图所给出的相组织。如果共渗后缓冷则会形成不同的层结构（见第 9 章图 9.9-8）。

氮碳共渗的主要目的是形成 ε-Fe_{2-3}(N，C)碳氮化合物以提高钢铁材料的耐磨性，特别是提高抗黏着磨损及咬合性。图 9.6-4 比较了 080M15（0.15%C）碳钢经不同氮碳共渗方法在 570℃/2 h 处理后的耐磨性。所有氮碳共渗处理都可以明显提高 080M15（0.15%C）钢的耐磨性。相对来说，Sulfinuz 处理的效果要比其他三种处理的略差一些。

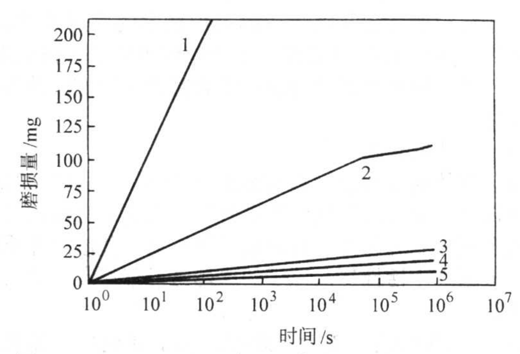


图 9.6-4　080M15（0.15%C）碳钢经不同氮碳共渗方法 570℃/2 h 处理后的耐磨性

1—未处理；2—Sulfinuz（盐浴）；3—真空；4—气体；5—Tuffrride（盐浴）

（2）扩散层与疲劳强度

除了形成抗黏着磨损的 ε-Fe_{2-3}(N，C)外，在正常处理温度及时间内，氮向钢内部扩散可达约 1 mm。扩散层的特征基本上与所用共渗介质的种类无关。对于含大量铁素体的低碳钢来说，只有氮会从氮碳共渗层向心部扩散，因为铁素体中的碳一般已达到其平衡值，碳基本上不会向内扩散。在光镜下，一般很难区分扩散层和基体。但是，十分细小的 Fe_4N 氮化物会在扩散层呈针状析出（图 9.6-5）；如果冷速很快，则在扩散层的氮将保留下来而形成氮过饱和的固溶体，从而显著增加屈服强度及疲劳性能。例如，氮碳共渗后，低碳钢的弯曲疲劳及旋转弯曲疲劳强度可提高 100% 以上，疲劳强度的增加取决于氮扩散的深度。对于合金钢来说，明显

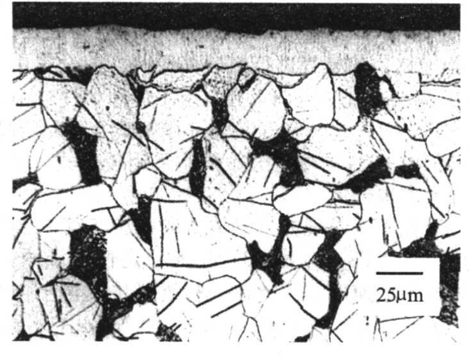


图 9.6-5　En32（0.18%C）钢气体氮碳共渗组织

（570℃/3 h，50% NH_3 + 50% 吸热气氛，空冷）



的硬化效果来自于合金氮化物的析出，其机理与渗氮钢相类似。因此，合金元素对扩散硬度及深度影响的规律也很相似，虽然处理层的硬度随碳化物形成元素的加入而增加，但是扩散层的深度却随之减少（图 9.5-6）。

除不锈钢外，所有钢铁材料（特别是碳钢）经氮碳共渗后可明显提高其在大气及海水中的耐蚀性。盐雾（5%盐水，112 h）试验表明，氮碳共渗层（17 μm）充油后的抗盐雾腐蚀性要优于镀硬铬、镀锌以及磷化处理。

1.4 其他氮碳共渗技术

除了前面讨论的盐浴及气体氮碳共渗工艺外，还有固体氮碳共渗，流化床氮碳共渗，真空氮碳共渗和等离子体氮碳共渗等方法。

固体氮碳共渗的工艺过程与固体渗氮相似，只是固体渗剂同时含有氮碳。常用固体渗剂配方有：40% ~ 50%木炭，20% ~ 30%黄血盐和 15% ~ 20%碳酸盐（Na_2CO_3 或 $BaCO_3$）。固体氮碳共渗只适用于单件小批量生产或实验室可行性研究，而在工业发达国家已基本淘汰。

由于流化床技术的成熟及其极高的热传导率（5 ~ 10 倍于一般气体炉），在 20 世纪 80 年代一些研究者探讨了流化床氮碳共渗的可能性。流化床氮碳共渗可利用各种气氛，如氮气或氨气，甲烷及氧气在 540 ~ 570℃温度范围内进行。该方法的主要缺陷是在处理后工件不能立即进行淬火而需要在空气中转移到淬火介质中。至今尚未见任何流化床氮碳共渗成功应用于工业生产的报道。

氮碳共渗处理也可以在真空炉中以低于一个大气压的压力下进行，这就是 Nicovac 真空氮碳共渗工艺。Nicovac 处理是在一个带有密封淬火设备的冷壁真空炉中进行。共渗介质是在各为 50%（体积分数）的氨-甲烷的基本气氛中添加 2%（体积分数）氧气。处理温度为 570℃，处理时的炉内压力在 100 ~ 400 torr[1] 之间循环波动，在处理约 2 h 后淬油。金相及成分分析表明，表面的化合物层基本上由单相的 ε-Fe_{2-3}(N，C)组成，其 N/C 之比为 7/1。化合物层厚度及其中的孔洞随渗碳介质中氧的含量的增加而明显增加。与其他工艺相比，真空氮碳共渗的主要优点是对化合物层的有效控制。等离子体氮碳共渗将在后续第 9 章中介绍。

1.5 应用实例——替代气体渗氮

由 708A42 钢（0.4% C-0.83% Mn-0.24% Si-1.06% Cr-0.17%Ni-0.17%Mo）制造的发动机曲轴一般用 60 h 的气体渗氮以达到设计所需要的抗疲劳和磨损性能。处理后表面形成较脆的由 ε 和 γ′组成的化合物层，因此一般要通过后续的机加工去除该化合物层。总的来说，该处理能满足性能要求。但由于工艺冗长且需去除表面化合物层，工艺的经济性较差。因此，该汽车发动机制造商找到了一种处理成本较低的替代工艺。

对于该曲轴来说，最主要的性能要求是高的疲劳强度和耐磨性，而抗局部压入的要求并不高，因此铁素体氮碳共渗可望达到上述要求；同时由于处理周期短及所形成的高性能单相、碳、氮化合层可降低成本。铁素体氮碳共渗在经改进的井式气体渗碳炉进行，主要工艺过程如下：

1）清洗工件及装夹具；

2）室温下装炉，封炉并用氮气进行排气 1 h；

3）在氮气氛中升温到 570℃，然后引入共渗气氛 70% NH_3 + 25%N_2 + 5%CO_2；

4）氮碳共渗，570℃，3 h，然后关掉 NH_3 及 CO_2 并加大 N_2 流量；

5）冷却到 400℃出炉，油淬或空冷。

处理层由厚度为 25 ~ 37 μm 的表层 ε 化合物层及底下扩散层组成，其有效硬化层（500HV）深度为 0.125 ~ 0.15 mm。与未处理材料相比疲劳强度提高了 100%，并满足发动机曲轴疲劳性能要求。耐磨性与 60 h 气体氮化相似，经 6 缸发动机 1 884 h 耐久性试验后，曲轴销未发现磨损，而最大的曲轴轴颈磨损也只有 6 μm。铁素体氮碳共渗的有效厚度只有气体渗氮的一半，其优良的耐磨性应与表面的化合物层有关。由于使用了处理周期短的氮碳共渗工艺，表面处理的成本与渗氮相比可节省 85%。

2 奥氏体氮碳共渗

虽然前一节讨论的铁素体氮碳共渗可形成一层具有高硬度和优异摩擦学性能的化合物层，但是铁素体氮碳共渗层的承载能力较低。这主要是由于化合物层的厚度一般只有 20 μm 左右，其底下的扩散层硬化效果相对较差，特别是对碳钢。为克服上述局限，氮碳共渗也可在高于 Fe-N 共析温度（≈590℃），但低于 Fe-C 共析温度（≈723℃）的某一温度（一般为 600 ~ 700℃）进行。当氮碳渗入后，渗层发生相变而形成奥氏体，淬火或深冷处理后转变成回火马氏体或贝氏体，此类氮碳共渗方法称为奥氏体氮碳共渗（Austentic nitrocarburising）。

最初的奥氏体氮碳共渗在含氰化物的盐浴中进行，称为 Noskuff。随后在 1977 年，与之对应的气体氮碳共渗工艺也取得了有关专利。近年来，等离子体奥氏体氮碳共渗引起了学术界和工业界的日益重视。本节主要介绍气体奥氏体氮碳共渗，等离子体奥氏体氮碳共渗工艺将在后续第 9 章中介绍。

2.1 原理及工艺

与铁素体氮碳共渗一样，为了形成表面 ε-Fe_{2-3}(N，C)化合物层，处理气氛中渗氮和渗碳反应同时进行。一般来说，用氨气来提供活性氮原子，而活性碳原子经常由吸热式气氛中 CH_2 和 CO 提供。由于一般吸热式气氛中 CH_2 远低于 CO，因此 CO 是有效的渗碳气。气氛的碳势可以通过调节吸热式气氛中 CO_2 的水平进行控制，但在工业应用上，一般是将气氛的碳势保持恒定以确保稳定的碳水平（< 1%），而只调节氮势以确保在工件表面获得以 ε 相为主的化合物层。

最佳的处理温度范围为 675 ~ 700℃，过高的处理温度会造成氨过度分解而使氮碳共渗不能实现，处理时间一般为 1 ~ 2 h；过长的处理时间不但不经济而且降低化合物层的致密性，最佳的化合物层厚度约为 30 μm。最适宜的共渗介质是氨（65% ~ 70%体积分数）与吸热式气氛 30% ~ 35%（体积分数）的混合气体，通过调节气体流速使炉中残余氨维持在 7% ~ 15%（体积分数）范围内，以获得高质量的化合物层，其氮质量分数约为 6% ~ 7%，而碳质量分数维持到 1%以下。

2.2 组织与性能

与铁素体氮碳共渗不同，随着碳氮（特别是氮）的扩散进入工件表面，共渗层由铁素体为主的组织转变成奥氏体。因此，除了形成以 ε-Fe_{2-3}(N，C)为主的表面化合物层外，还形成亚表层的奥氏体。共渗淬火后奥氏体层部分转变成马氏体和贝式体，部分由于高的碳氮质量分数而保留下来成为残留奥氏体。第三层是碳氮量较低的扩散层。研究结果表明化合物层的厚度可达 50 ~ 60 μm，其形成符合受扩散控制的抛

[1] 1 torr = 133.322 Pa。



物线规律。由于残留奥氏体的存在，一般在奥氏体氮碳共渗并直接淬火钢的硬度-深度曲线出现一个对应的低谷（图 9.6-6）。要得到最大的亚表层硬度，可对淬火后的钢在 250～300℃进行时效处理，使化合物层底下的残留奥氏体转变成铁-氮贝氏体（图 9.6-6）。典型的残留奥氏体转变区厚度为 50～200 μm，硬度为 750～900HV。深冷处理也可以使化合物层底下的残留奥氏体转变成马氏体。

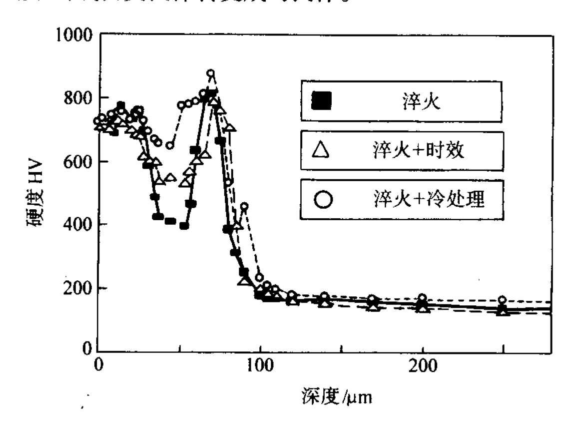


图 9.6-6　典型的奥氏体氮碳共渗层硬度分布曲线

与铁素体氮碳共渗相似，奥氏体氮碳共渗所形成的表面 ε 化合层可以显著提高钢铁材料耐磨性（特别是抗咬合性）及疲劳强度（增加 60%～100%）。与铁素体氮碳共渗相比，虽然疲劳强度的提高略低些，但承载能力和抗压入能力要高得多。图 9.6-7 总结了在 600～700℃之间渗氮和氮碳共渗时，化合物层厚度与处理温度的关系。化合物层的厚度随处理温度提高而增加很快。但是在 650℃以上时，随着温度进一步提高，化合物层厚度却减少。

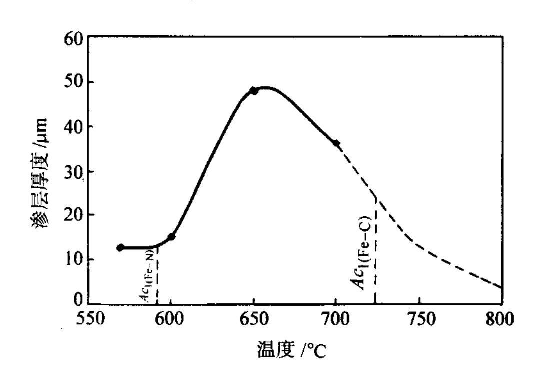


图 9.6-7　处理温度对渗氮和氮碳共渗化合物层厚度的影响

2.3　工艺发展

为了进一步增加亚表层的厚度以提高工件经奥氏体氮碳共渗后的承载能力，英国的 Uyton 热处理公司在 20 世纪 70 年代后期及 80 年代初期发展了两种新颖的奥氏体氮碳共渗专利技术，即 Alpha plus 及 Beta，其亚表层硬化区的厚度可分别达到≈0.25 mm 及≈0.6 mm。该类技术的核心是在一般奥氏体氮碳共渗（≈700℃）之前先进行预渗碳处理（>700℃），因此是两阶段处理或复合处理。

Alpha plus 及 Beta 处理一般在 Ipsen 电阻加热密封淬火炉中进行，共渗混合气主要由氨气及甲醇组成（即英国 BOC 公司的 Nitramix）。在处理的第一阶段，温度高于 700℃，以形成含高碳－氮的奥氏体表面层；然后在第二阶段降低温度至 700℃，促使表层 ε-Fe_{2-3}(N，C)的形成。此时渗层仍处于奥氏体状态但心部组织则由先共析铁素体析出物及其奥氏体基体组成。最后油淬火时心部的奥氏体转变成贝氏体而形成先共析铁素体及贝氏体的混合组织，而表面的奥氏体层转变成马氏体以及部分残留奥氏体。

因此，与其他奥氏体氮碳共渗工艺相比，Alpha Plus 及 Beta 工艺可以显著增加位于化合物层之下的支撑层的厚度，因此具有较高的承载能力，同时心部强度较高；而与一般的渗碳及碳氮共渗相比，则由于淬火温度较低而变形较小。因此上述二阶段奥氏体氮碳共渗具有以下技术特点：

1）提高耐磨性，抗咬合性；
2）可预测的尺寸变化及低的工艺变形；
3）高的基体材料强度；
4）高的承载/抗压入能力；
5）提高耐蚀性。

2.4　工业应用实例

低碳钢制离合器片需要进行表面化学热处理以提高其抗磨性能和耐腐蚀性。最初用含氰化物的盐浴进行氮碳处理，质量稳定，但是由于环境及生产安全问题而淘汰。随后一般采用气体碳氮共渗，然后进行表面磷化处理。实践表明，虽然气体碳氮共渗后磷化处理可以满足零件设计要求，但是碳氮共渗后的质量波动很大，成品率较低。主要原因是该零件形状复杂、很薄且经冷冲压制成，在碳氮共渗后易引起过量变形。虽然此问题可以通过优化碳氮共渗工艺而在一定程度上得到改善，但尚未找到满意的表面化学热处理工艺办法。

最近南非及澳大利亚的世界主要离合器片制造商用上节介绍的改进的 Alpha plus 奥氏体氮碳工艺对低碳钢制离合器片进行了处理并得到较满意结果。南非制造商生产的经 Alpha plus 处理的低碳钢制离合器片已在欧洲市场上面世。典型的渗层组织由约为 35 μm 厚的 ε 化合物层及 0.125～0.375 mm 的碳氮共渗亚层组成。主要的技术经济优势包括：①由于降低了处理温度而减少了处理变形量；②免去了后续磷化处理成本；③提高了处理零件质量的稳定性和均匀性。

因此，这些两段（渗碳＋奥氏体氮碳共渗）工艺可以用来部分替代常规渗碳或碳氮共渗处理，并得到了很多实际工业应用（表 9.6-3）。

表 9.6-3　两阶段（渗碳＋奥氏体氮碳共渗）生产应用例子

奥氏体氮碳共渗工艺	应用举例
Alpha plus（0.125 mm 亚层）	刹车片，离合器操纵杆，齿轮，轴衬，薄冲压件
Alpha plus（0.25mm 亚层）	齿轮，离合器操纵杆，闸轮，衬套等
Beta（0.6mm 亚层）	机床导轨，销子，导杆，齿轮，水泵零件，装夹具，轴承等

3　氮碳共渗后氧化处理

氮碳共渗由于其独特的技术、经济优势在工业上获得了很多应用。近年来一些新的工艺还在不断发展以进一步提高处理层的性能。例如，为了进一步优化氮碳共渗层的耐蚀性及形成美观的表面，可在氮碳共渗后进行氧化处理。处理后，靠近表面的 ε 化合物层转变成氧化物薄层而成为氧原子沿着晶界向内扩散的阻碍层（图 9.6-8）。同时表面颜色也从灰色变成深蓝或黑色，因此此类处理又称为黑色氮碳共渗（black nitrocarburising），并在上世纪 80 年代初开始得到发展和应用。



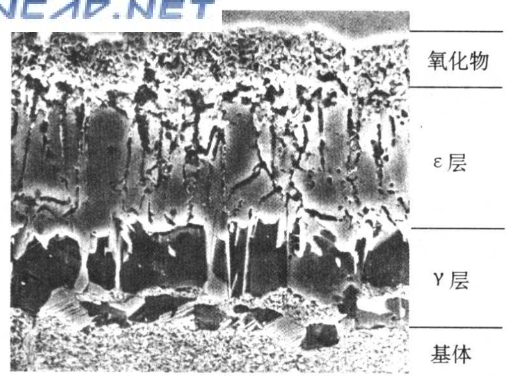


图 9.6-8　典型的氮碳共渗 + 氧化处理的组织

3.1　液态处理

最初的液态氮碳共渗后的后续氧化处理是为了减少 Tufftrid TF1 低毒盐浴处理层残余的有害物，稍后进一步的研究发现这种氮碳共渗后的后续处理还可以形成表观上悦目的深蓝或黑色，而且可使处理层抗盐雾腐蚀的能力大为提高。从而一个新的盐浴氮碳共渗及氧化工艺在 1980 年得了专利并简称为 TF1/AB1 工艺。

工件先在低毒性的 TF1 盐浴中进行液态氮碳共渗（580 ~ 610℃，1 ~ 1.5 h），然后工件转移到第二个主要含碱的氢氧化物及硝酸盐的盐浴（AB1）中在 370 ~ 400℃保温 20 min 左右进行表面氧化处理，然后水淬。在含 3%NaCl 的水溶液中浸泡试验及在 35℃进行的 5%NaCl 喷雾试验的结果表明，经 TF1/AB1 处理工件的耐蚀性远高于 Tufftrid TF1 处理，也比镀硬铬好。对上述典型的 TF1/AB1 工艺进行改进后形成了一种国外商标为 QPQ（Quench-Polish-Quench）的工艺以进一步提高处理件的耐腐蚀性。该工艺的要点是在氧化处理、水淬后进行抛光，然后再在 AB1 盐浴中进行盐浴浸渍氧化（350 ~ 400℃/15 ~ 20 min）处理，最后水淬。经 QPQ 处理的工件乌黑发亮。最常用的 AB1 盐浴配方为 46%$(NH_2)CO$ + 40%Na_2CO_3 + 8%KCl + 6%NaCl 再加适量 K_2S。

QPQ 技术已得到了广泛的应用，包括汽车零件、手用工具、家用设备、兵器、热加工模具以及喷气战机的起落架零部件。国内已于 20 世纪 80 年代末期引进上述 QPQ 技术并用于内燃机车柴油机曲轴与汽车发动机曲轴的处理。同时成都工具研究所也开发了独特的盐浴配方及相应的专用设备并在国内很多的行业得到了应用，包括汽车零件、摩托车零件、纺织机械零件、模具及刀具。

3.2　气态处理

与上述液态氮碳共渗后氧化处理相对应的气态氮碳共渗后氧化处理也几乎在同时得到了发展，其中最为重要的是由 Lucas Nitrotec Service（UK）拥有专利的一系列工艺技术：Nitrotec 及 Nitrotec S。

Nitrotec 是一个三阶段工艺：①工件在氨气/吸热式气氛中在 600℃或以上温度进行氮碳共渗；②短时间在空气中快速氧化（flash oxidation）后在不低于 550℃温度淬火或缓冷（如果需要低心部强度）；③工件再浸入含有抗腐蚀的热有机蜡封合剂中。由第二阶段产生的表面氧化物（Fe_3O_4）的厚度及密度是很重要的参数，一般厚度 < 1 μm，否则易产生剥落；而一定量的微孔有利于有机蜡的渗入及结合强度。有机封合剂的应用使得处理层抗喷盐腐蚀的能力显著增加。

Nitrotec S 是稍后发展起来一种气体氮碳共渗及气体氧化结合的工艺，主要用来替代镀硬铬处理（如气缸及减振柱）。其主要工艺特征是在气体氮碳共渗及气体氧化后缓冷，然后机械抛光到镜面光洁度，最后进行短时间气体氧化，从而处理工件具有光亮银黑光泽。因此，从原理和效果来看，Nitrotec S 和上述 QPQ 技术相似，但 Nitrotec S 是一个气态处理工艺而 QPQ 是一个液态处理工艺。

Nitrotec 系列工艺能提供非常独特的性能组合：耐磨与耐腐蚀性、高的屈服强度及疲劳强度、高的抗局部压入能力、尺寸的稳定性控制及低的表面粗糙度及美观性。因而，Nitrotec 系列工艺在很多工业领域得到了应用，主要包括汽车、机车、工程机械、轻化工机械、农业机械、仪器仪表及家用工具与器具。应用最多是在汽车制造业，据 1990 的统计数据，每年处理的重要汽车零件包括曲轴 230 万件，凸轮轴 575 万件，气门 34 500 万件，汽车弹簧 6 900 万件，扭转盘7 500 万件。一些典型的汽车零部件及其制造商列于表 9.6-4 中。

表 9.6-4　Nitrotec 处理的汽车零部件

零部件	汽车制造商
雨刮水系统，保险杠固定件	Austin Rover（奥斯丁）
座椅滑动导轨	Renault（雷诺）
Viscous slip diffential	Ford（福特）及 BMW（宝马）
风扇电动机外壳，扭转盘	很多公司
垂直驱动齿轮	Land Rover（陆 – 虎）
车锁	Jaguar（美洲虎）

3.3　其他处理方法

除了上述已成熟的气体及盐浴商用工艺外，近年来一些新工艺正在发展并逐步进入工业应用领域。Bodycote（Germany）公司发展了一种单一工艺过程的气体氮碳共渗及氧化处理的技术。据发明者介绍该新工艺可以更有效地将抗盐雾腐蚀的时间提高至 1 000 h，因此将其命名为 CORR-I-DUR。该处理在罐式炉中进行，所形成化合物层厚度为 15 ~ 20 μm，其最高含氮质量分数为 10%。但是至今尚未有详细的工艺条件报道。

等离子技术也被用来进行氮碳共渗及随后的氧化处理。离子氮碳共渗在 570 ~ 580℃进行，时间为 3 ~ 4 h，所用气体混合物的成分为 33%H_2 + 65.5%N_2 + 1.5%CH_4。待氮碳共渗结束时将氮碳共渗气氛关闭并引入富氧气体（如水蒸气）或气体混合物。氧化处理温度为 380 ~ 570℃，时间从几分钟到一小时。结果表明，较低的氧化温度所形成的氧化物致密从而具有较高的耐磨性。

流化床技术也可应用于上述处理，但是流化床加热介质及其在复杂零件表面的吸附而限制了其应用。图 9.6-9 列出了上述各种处理的工艺曲线供参考。

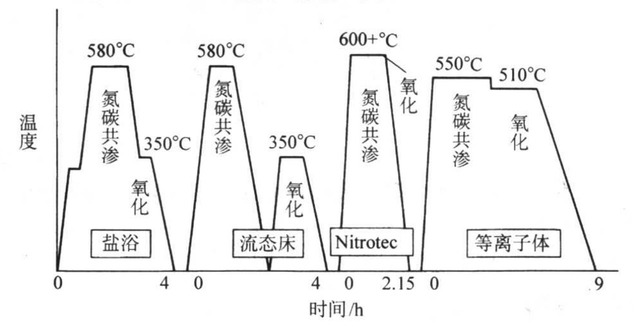


图 9.6-9　典型的氮碳共渗 + 氧化工艺曲线
（Nitrotec：盐浴氮碳共渗 + 空气氧化）

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第7章　渗硼和渗硫

1　钢的渗硼

使硼渗入金属（钢铁及有色金属）表面以形成具有高硬度和高耐磨的金属硼化物的化学热处理称为渗硼（boriding或boronising）。Chievskii早在1917年就报道了渗硼的方法，但真正的工业应用却始于20世纪50~60年代。现在渗硼已成为一种重要的化学热处理方法并在很多国家获得应用。Matuschka于1980年出版著作介绍渗硼技术，Hunger和Trate对随后的发展又做了较为详尽的回顾和总结。

1.1　渗硼的特点与应用

渗硼一般在含硼介质中在700~1 000℃下加热几小时，使硼渗入到材料表层形成金属的硼化物，以提高材料的表面性能。渗硼层具有非常独特的性能：①高硬度（1 500~3 000HV）；②高的耐磨性；③高的热硬性（≤800℃）。但是，渗硼后工件的尺寸增大可达渗层厚度（一般为50~150 μm）的25%且只能用金刚石研磨来减小尺寸以满足公差要求。由于渗硼层独特的性能，渗硼已在中国及世界上其他国家得到了应用（表9.7-1）。

表9.7-1　渗硼层性能特点及应用

表面性能	应　　用
超高硬度及抗磨粒磨损	工艺装备（钻模，靠模及夹头），冷作模具，挤出螺杆，石油钻头，矿山机械，履带，收割机刀片
高热硬性及耐蚀性	热锻模，压铸模，中温腐蚀介质中工作的阀门零件，挤压模

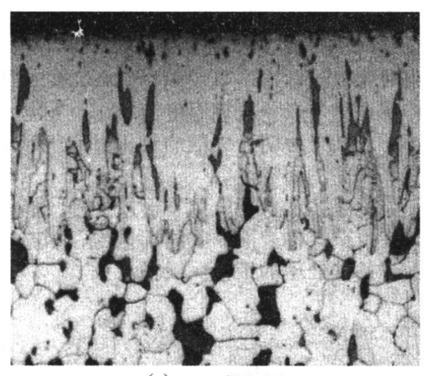
1.2　渗硼层组织特征

从铁硼相图可知，铁硼形成二种硼化合物：FeB（16.23%B，正交结构，1 900~2 100HV0.1）和Fe_2B（8.83%B，正方结构，1 800~2 000HV0.1）。硼在铁中的固溶度极低，在900℃时只有50×10^{-6}。所以渗硼是一个典型的反应扩散过程，在硼化物层下面没有扩散层。

渗硼层组织可分成两大类：Fe_2B单相层及$FeB+Fe_2B$双相层。如图9.7-1所示，硼化物与基体形成锯齿状界面，硼化物锲入机体，从而增加了界面结合强度。这主要是由于Fe_2B正方结构很强的扩散各相异性所造成。由于硼沿晶体的［100］方向扩散最快，因此Fe_2B晶体具有［100］择优取向而形成垂直于界面的典型柱/齿状组织。

双相层组织由表层的FeB及亚表层的Fe_2B组成。由于Fe_2B的热胀系数小于钢基体，因此冷却后处于受压状态；但是FeB的热胀系数（8.4×10^{-8} K^{-1}）大于Fe_2B（2.9×10^{-8} K^{-1}）及钢（5.7×10^{-8} K^{-1}），从而处于受拉状态。由于残余应力状态不同而容易引起在Fe_2B/FeB界面上的裂纹，特别是承受热循环和机械冲击的零件（如图9.7-1b）。此外，FeB要比Fe_2B脆得多，因此应尽可能防止FeB或双相层的形成。FeB-Fe_2B双相层在真空800℃退火几小时可得到单一的Fe_2B相。

渗硼层的组织随着渗硼介质中硼的活度及基体材料中合金元素而变。一般来说，高的硼活度促进FeB形成。低、中碳钢渗硼时一般主要形成Fe_2B。当渗硼钢中合金元素及碳质量分数增加时所形成的硼化物前沿变得平缓，硼的扩散速度减慢，渗层的增加变慢。同时还使渗层中FeB的比例增加。


(a) Fe_2B单相层

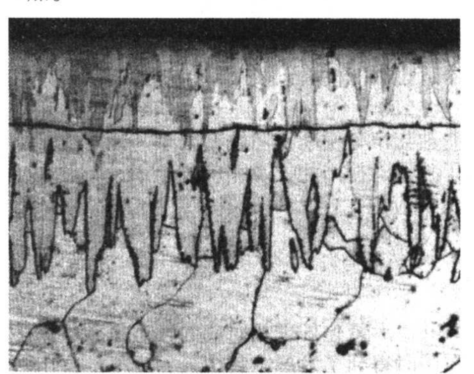

(b) Fe_2B/FeB双相层(裂缝由切断试样时形成)

图9.7-1　典型的渗硼层组织

硼化物形成动力学研究表明，硼化物层厚度与渗硼时间之间呈指数关系，因此渗硼是一个扩散控制的过程。图9.7-2给出了渗硼温度与时间对渗硼层厚度的影响。

1.3　渗硼工艺方法

渗硼可在多种不同介质中进行，如盐浴、固体、膏剂、气体及等离子体。由于其对环境的不利影响，现在除了一些东欧及原苏联国家以及部分亚洲国家外，盐浴法处理已经基本不用。由于简单、安全和污染少的原因，固体渗硼（packboriding）是目前应用最广泛的方法，而气体和等离子体渗硼尚在研究发展阶段。

（1）固体渗硼

固体渗硼与大多数固体扩散处理工艺相似。渗硼剂一般由渗硼源、促进剂及稀释剂组成，工业上一般以活化的碳化硼作为供硼剂。最为常用的商用渗硼粉末（如Ekabor及Durborid）一般由≈5% B_4C（供硼剂），5% KBF_4（促进剂）及90%SiC（稀释剂）组成。其中KBF_4可由NH_4Cl代替，SiC由Al_2O_3替代。固体渗硼中的固体促进剂也可由各种反应气体来替代。

渗硼与其他化学热处理相同，也包括分解、吸附和扩散

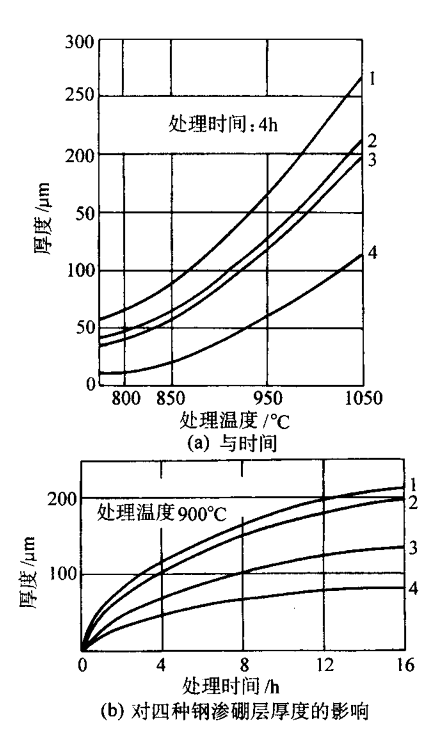


图 9.7-2 渗硼温度与时间对渗硼层厚度影响

1—中碳钢（0.45%C）；2—高碳钢（1.0%C）；3—轴承钢（1.0%C+1.5%Cr）；4—不锈钢（0.4%C+13%Cr）

三个基本过程。固体渗硼时的反应多而复杂，决定硼势的反应尚不清楚，但一般认为包括以下几个步骤。

1）KBF_4 在渗硼温度分解出 BF_3；

2）BF_3 与主要的供硼剂 B_4C 反应产生 BF_2：

$$8BF_3 + B_4C \longrightarrow 12BF_2$$

BF_3 也与 SiC 反应产生 BF_2 + C：

$$4BF_3 + SiC \longrightarrow 4BF_2 + SiF_4 + C$$

3）然后 BF_2 与铁反应形成硼化物：

$$3BF_2 + 2Fe \longrightarrow Fe_2B + 2BF_3$$

$$3BF_2 + Fe \longrightarrow FeB + 2BF_3$$

对于钢铁材料，渗硼温度应低于 1 050℃（一般为 800 ~ 1 000℃），否则会出现共晶组织，处理时间一般为 3 ~ 12 h，形成的渗硼层可达 100 ~ 250 μm。固体渗硼可在一般箱式电炉中进行，不需专门设备。但是由于含氧介质会对渗硼带来不利影响，因此渗硼应在保护气氛（如 Ar，N，H_2 + Ar，N_2 + Ar）中进行。保护气氛可通入置于箱式炉中的处理罐中（图 9.7-3）。固体渗硼后无法直接淬火只能缓冷。

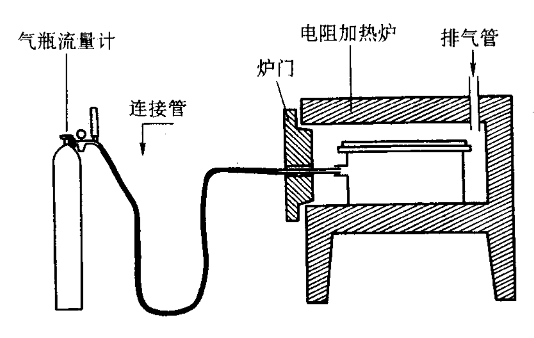


图 9.7-3 可通入保护气氛固体渗硼箱式炉

当工件的某些部位由于渗硼粉末不能很好地接触到而使该部位不能满意地用固体粉末法处理时或当工件的某些部位不要渗硼但遮蔽成本高或困难时，可用膏剂法（paste boriding）。膏剂是在固体渗剂基础上加黏结剂制成，现已有系列商业产品供应。待所刷或喷的膏剂干后可用感应加热、一般电炉加热和激光加热等方法进行渗硼，一般需要保护气氛。膏状渗硼劳动条件差且膏剂很贵，因此只适用于局部渗硼。

（2）盐浴渗硼

盐浴渗硼可用两类方法进行：电解法和一般热化学法。渗硼盐浴可分为两类。一类是以硼砂（$Na_2B_4O_7$）为基，分别加入碳化硅、硅铁及铝等为还原剂，以产生活性硼原子；另一类是以中性盐为基（如 NaCl，NaCl + KCl）再加催化剂（氟化物）和供硼剂（B_4C）。这类渗剂渗硼能力强，流动性好且成本低。为加快渗速，也可以采用电解方法，以熔融的硼砂盐浴为电解液，并在工件（阴极）与石墨（阳极）间通以 10 ~ 20 V，0.1 ~ 0.5 A/cm² 的直流电。

（3）等离子渗硼

上述固体及盐浴渗硼处理的温度较高，易造成工件的变形。因此从 20 世纪 80 年代中期开始，一些研究者尝试用等离子渗硼来降低处理温度以实现对渗层深度与成分更好的控制。$B_2H_6 + H_2$ 及 $BCl_3 + H_2 + Ar_2$ 混合气可成功地用于等离子渗硼处理。在用 $B_2H_6 + H_2$ 混合气对各类钢进行等离子渗硼时，处理温度可降低至 600℃。

离子渗硼的主要优点是降低处理温度和缩短处理时间，同时也可形成较细小的渗硼组织。其主要问题是渗硼剂剧毒以及等离子的不稳定性。近来 Ruset 等用 11% BF_3 + 44% H_2 + 45% Ar_2 对碳钢离子渗硼处理后获得了 40 ~ 50 μm 单相 FeB 层。除了 BF_3 具有毒性外，反应中形成的 HF 也有极强的腐蚀性。上述几种等离子渗硼工艺仍在实验室研究阶段，如果不解决渗剂毒性以及对环境的影响问题，则上述方法很难获得工业应用。

1.4 渗硼后的处理

渗硼后的处理取决于对心部及表面性能的要求及渗硼工艺方法。在固体粉末渗硼后只能进行缓冷，而盐浴渗硼可以进行直接淬火或缓冷以减少渗硼层开裂的倾向及内应力。对于高载荷下使用的工件，为了改善基体的力学性能，渗硼后还需要进行淬火及回火处理。为了尽可能减少对渗硼层的不利影响，淬火加热应在保护气体、真空或中性盐浴中进行，淬火冷速不能太快，淬火后应及时在真空、保护气体或油浴中回火。

对于性能要求高的合金钢渗硼零件，在渗硼后可以通过真空退火去除 FeB。对于表面粗糙度要求低的零件，在渗硼后可用金刚石或碳化硅进行低速研磨。

1.5 合金元素的影响

如图 9.7-4 所示，所有合金元素或多或少地阻碍渗硼层的形成，其中尤以缩小奥氏体区的元素（如 Mo，W，Cr，Al，Si）为甚。根据在硼化物中的固溶度，合金元素可分成两组：

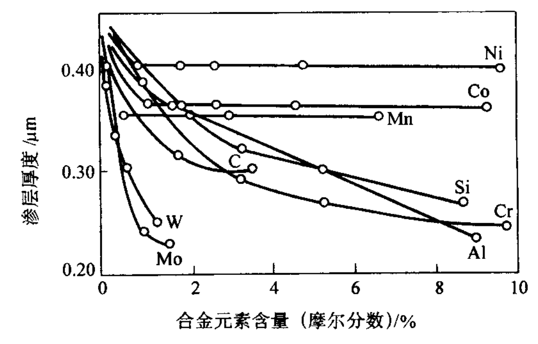


图 9.7-4 合金元素对渗硼层深度的影响

①可溶于硼化物的元素（如 Cr，Ni，Mn，V，Mo，Co）；②不溶于硼化物的元素（如 C，Si，Al 及 Cu）。由于碳不溶于硼化物，因此碳会富集于硼化物与基体的界面区域而导致形成较高比例的珠光体（图 9.7-5）。Cr 可部分替代 Fe 而形成（Fe，Cr）B 或（Fe，Cr)$_2$B，明显地提高其硬度。同样，Al 和 Si 也不溶于硼化物而富集于硼化物与基体的界面区域而形成在硼化物之下的铁素体软区。这会使处理层的承载及抗局部压入能力下降，因此 Al，Si 含量高的钢不适于进行渗硼处理。

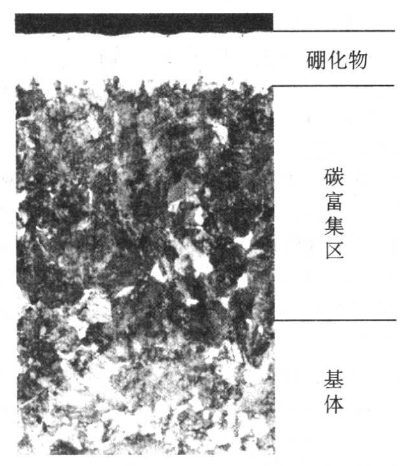


图 9.7-5 碳对渗硼层/基体界面区域组织的影响

1.6 适合渗硼的金属材料

几乎所有的钢铁材料，如结构钢、调质钢、工具钢、不锈钢、灰铸铁、球墨铸铁都可以通过渗硼处理来提高它们的表面性能（表 9.7-2）。此外硬质合金及钛合金等也可以渗硼。但是硅含量大于 0.8% ~ 1.0% 的钢（如 60Si2Mn 等）在渗硼后会形成铁素体软区，因此不适合渗硼。同时，高速工具钢也不适合于渗硼，因为高速钢的淬火加热温度一般高于 1 150℃（Fe-B 的共晶温度）。

1.7 渗硼层的性能

渗硼后形成的表面硼化物特别硬，熔点高且稳定。钢铁材料经渗硼后的硬度与 WC 相当（一般在 1 500 ~ 3 000HV 范围内），远高于硬化的工具钢及经表面处理（如渗碳、渗氮、镀硬铬）的钢，因此渗硼层具有优异的抗磨粒磨损性能。同时，渗硼层也具有比镀硬铬，VC 和 TiC 更好的抗黏着磨损性能，特别是在高于室温（如 300℃）的条件下，渗硼层的高硬度可保持到接近 800℃。

同时，渗硼层具有良好的耐高温（≤850℃）氧化及耐低浓度（体积分数 < 30%）非氧化酸（如 HCl，H_3PO_3 及 H_2SO_4）及碱介质腐蚀性能。但在硝酸中耐蚀性较差。此外，渗硼层具有较好耐熔融金属腐蚀及冲蚀性能。渗硼层几乎不能用来提高弯曲疲劳强度。高载荷下（2 000 N）的接触疲劳性能比渗碳或渗氮的低，因此渗硼极少用于传递较大扭矩的齿轮。

表 9.7-2 常用渗硼材料及应用

材料	渗硼效果	应用
低、中碳钢	渗硼快，单相 Fe_2B 层，结合力高，硼化物呈典型的锯齿状	螺栓，喷嘴，销子，泵用轴，轴套
合金结构钢	渗硼速度中等，可获得锯齿状硼化物，耐磨性高	锥齿轮，轴，链零件，冲压工具，模具，弹簧
合金工具钢	渗速较慢，渗层薄，耐磨性、耐热性好	注塑模，开坯模，挤压模，热锻模，压铸模，玻璃成型模
铸铁	渗硼较快，耐磨性高	纺织机械零部件，模具、轴套等

2 含硼共渗与复合渗

由上述讨论可知，渗硼层不仅硬而耐磨，而且具有高的热硬性与耐蚀性。同时，渗硼工艺可以获得较深的渗层（50 ~ 100 μm）和较快的渗层生长速度。但是，渗硼层一般较脆，容易剥落。其原因是渗硼层一般不很致密且连续性较差；渗硼层易形成脆性大的 FeB 从而在多数情况下是由 FeB + Fe_2B 的两相组织组成（图 9.7-1b）。

为了利用其优点并弥补其不足以获得更好的综合性能，可以采用多组元共渗（两种或两种以上元素在同一道加热扩散工序中渗入）或复合渗（多种元素先后在不同工序中渗入）的办法引入其他渗入元素。

2.1 硼-碳复合渗

虽然渗硼层厚度可达 50 ~ 100 μm，但在较高载荷下渗硼层由于没有扩散层的支持而易压破，剥落。反之，渗碳层很厚，但其表面的耐磨性、抗氧化性及耐蚀性远不如渗硼层。因此如果将两种工艺结合起来，则可以扬长避短。

硼-碳复合渗是一种先渗碳后渗硼的复合处理工艺，在复合渗后一般需要进行淬火与回火处理，否则渗碳的优点（高接触疲劳强度、耐磨性）将不能得到发挥。淬火应在保护气氛中进行，以防止表面氧化和脱碳。原则上渗碳和渗硼可以采用以上已介绍的各种渗碳（见第 3 章）及渗硼方法（见本章 1.3 节）。应用较多的是气体渗碳 + 固体或液体渗硼。20CrMnTi 碳-硼复合渗研究表明：①预渗碳可以提高随后渗硼的速度达 26%，但增加渗硼速度的机制尚不清楚。同时，硼化物齿状特征弱化且渗硼层的致密度提高。②硼-碳复合渗的接触疲劳强度及耐磨性均为渗碳的 1.4 倍左右。硼-碳复合渗工艺已在工业上获得成功应用。例如低合金钢硼-碳复合渗可替代昂贵的钴基硬质合金用于石油钻井牙轮钻头等零件。

2.2 硼-金属共渗与复合渗

渗金属（如 Al，Cr，V，Ti 等）可以形成致密、连续的碳化物，其硬度和耐磨性一般优于渗硼层。但是渗金属速度慢，渗层薄（几个微米）且抗氧化性能较差。因此硼 – 金属共渗与复合渗可以提高渗速，增加渗层厚度并可能改善渗硼层的脆性。共渗的介质同时含有供硼剂及渗入相应金属元素所需的物质。例如，B-Al 共渗时用 B_4C 作为供硼剂，用铝铁粉作为供铝剂。硼-金属复合渗是一种先渗硼再渗入一种或多种金属元素（如 Al、Si、Cr、V 和 Ti）的复合处理工艺（表 9.7-3）。复合工艺一般在 850℃ ~ 1 050℃之间进行，由二步组成：①用一般的渗硼方法（如固体粉末、膏剂等）形成一层致密的厚度不小于 30 μm 的渗硼层；②用固体粉末或以硼砂为基的盐浴法进行扩散金属元素的处理。



表 9.7-3 硼-金属共渗/复合渗法

硼-金属	表层组织（从表面到心部）	性能特点
硼-铝	共渗：Fe_2B 或（Fe，Al）2B	高耐磨性，抗氧化性，高耐蚀性（特别在潮湿介质中）
	复合渗：$FeAl_3 \rightarrow Fe_2Al_5 \rightarrow FeAl \rightarrow Fe_2B$	
硼-硅	共渗：$FeB \rightarrow Fe_2B \rightarrow FeSi \rightarrow FeSi_2$	改善渗硼层脆性，提高腐蚀疲劳性能
	复合渗	改善渗硼层脆性，多孔性，提高腐蚀疲劳性能
硼-铬	复合渗：（Fe，Cr）B + 碳化物	改善渗硼层脆性，提高腐蚀疲劳性能和耐磨性，抗氧化性比渗硼层更好
硼-钒	共渗 $Fe_2B/(Fe,V)_2B$ + VC 小颗粒	硬度和耐磨性高于渗硼层而接近渗钒层 良好的耐蚀性与热稳定性
	复合渗	高硬度（3 000HV0.015），良好的韧性，耐冲击载荷
硼-锆	共渗	提高耐冲击磨损性
硼-铬-钛	硼化钛→硼化铁（图 9.7-6）	高硬度（5 000HV0.015），高耐磨性，高耐蚀性

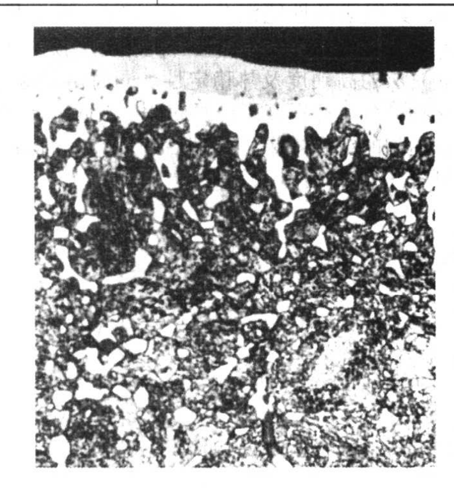


图 9.7-6 合金结构钢 B-Cr-Ti 三元共渗组织

3 渗硫及含硫共渗

渗硫（Sulphurising）是钢铁表面与含硫介质反应形成硫化物的化学热处理工艺方法。渗硫具有较长的历史，主要在原苏联及一些亚洲国家使用，而在欧美应用很少。为了使工件表面获得良好的综合性能，硫可以与其他元素（如氮、氧等）一起渗入，称为含硫共渗。

3.1 钢的渗硫

钢铁工件渗硫时与渗硫介质中的硫反应而形成 FeS 或（$FeS + Fe_2S$）化学转化膜。FeS 具有密排六方晶格，硬度较低（60 ~ 100HV），受切向力时易沿着（0001）晶面滑移。因此是一种具有低剪切强度的固相自润滑材料。同时渗硫层中有大量微孔（直径 ~ 20 nm），能吸附和贮存润滑油。渗硫层可以有效地降低摩擦、提高抗咬合性能。Falex 抗咬合试验结果表明，调质 35CrMo 钢经渗硫后摩擦因数由未渗硫钢的 0.4 降到 0.15，同时抗咬合性能成倍增加。

钢铁渗硫可以在很多介质中进行（如气体、等离子体及盐浴），但应用较多的是低温电解渗硫。低温电解渗硫盐浴的主要成分是 KCNS 和 NaCNS（表 9.7-4）。

表 9.7-4 渗硫介质成分及方法

渗硫介质成分	温度/℃	时间/min	电流密度/$A \cdot dm^{-2}$	渗硫方法
75% KCNS + 25% NaCNS	180 ~ 200	10 ~ 200	1.5 ~ 3.5	低温电解渗硫
(30 ~ 70)% KCNS + (70 ~ 30) NH_4CNS	180 ~ 200	10 ~ 20	1.5 ~ 3.5	
$H_2S + H_2 + Ar$	500 ~ 560	60 ~ 120	—	等离子

低温电解渗硫一般在 180 ~ 200℃ 进行，时间为 10 ~ 20 min，电流密度为 1.5 ~ 4.5 A/dm^2。主要反应为：

熔盐中

$$KCNS \longrightarrow K^+ + CNS^-$$

$$NaCNS \longrightarrow Na^+ + CNS^-$$

盐浴槽为阴极 $CNS^- + 2e \longrightarrow CN^- + S^{2-}$

工件为阳极 $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$

$$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS$$

低温电解渗硫（180 ~ 200℃）的渗层厚度一般为 5 ~ 15 μm。渗硫也可以在 500℃ 以上盐浴，气相或等离子中进行，渗层厚度可达 25 ~ 50 μm。

3.2 含硫共渗

必须指出，硫在铁中的固溶度极低，硫化物下没有硬的含硫扩散层，渗层的承载能力很低，因此很容易被磨掉。为了充分利用渗硫与渗其他元素的优点，可以用硫与其他元素在一道工序中同时渗入以获得高的综合性能，即含硫共渗，主要包括硫氮共渗、硫碳氮三元共渗及氧硫碳氮硼五元共渗。

（1）硫氮共渗

硫氮共渗的目的是形成表面减摩硫化物层及其底下的硬度较高的亚表面氮化层。因此硫氮共渗层不仅具有低摩擦性



能，而且共渗层的承载能力也较高。硫氮共渗的工艺方法有盐浴法、气体法及等离子体法（其中尤以盐浴法应用较广泛），如表 9.7-5 所示。

表 9.7-5　硫氮共渗工艺方法

方法	共渗介质	工艺	备注
盐浴	30% $BaCl_2$ + 20% NaCl + 50% $CaCl_2$，另加其总量为 5% ~ 10% 的 FeS 粉，并从底部通入氨气	540 ~ 580℃ 1.5 ~ 2 h	通 NH_3 量 1 ~ 3 L/min，0.03 ~ 0.06 mm 共渗层
气体	H_2S 和 NH_3	540 ~ 580℃ 1.5 ~ 2 h	H_2S/NH_3 的比例很重要
等离子体	H_2S，NH_3 及 H_2	480 ~ 500℃ 15 ~ 30 mins	渗速快

气体氮硫共渗后的截面组织可分为三层：最外层为 FeS，其次是 ε-$Fe_{2\sim3}N$ 为主的氮化物白亮层，第三层为氮的扩散层。试验结果表明，经硫氮共渗后的 W18Cr4V 在全损耗系统用油 L-AN32（20 号机油）润滑时的滚动磨损性能提高 7 倍以上，刀具切削寿命可提高 0.5 ~ 2 倍。

(2) 硫碳氮三元共渗（Sulphonitrocarburising）

硫碳氮三元共渗实质上是渗硫与氮碳共渗的结合。与硫氮共渗相比，其优点在于能使低碳钢工件也得到较好的综合性能。与氮碳共渗相比，由于硫化物的形成而使表层的摩擦学性能进一步提高。硫的渗入可以改变氮碳共渗层中ε-$Fe_{2\sim3}$(C,N)和 γ′-Fe_4(C,N)分层倾向，从而减少了共渗层的脆性和剥落。

硫碳氮共渗可以采用固体、气体、盐浴及等离子法进行。固体法由于劳动条件差，质量不易控制，目前已很少应用（如特大件或单件的处理）。盐浴硫氮碳共渗剂是在盐浴氮碳共渗剂基础上加入适量渗硫剂（如 $Na_2S_2O_3$，Na_2S）而成。共渗温度 540 ~ 650℃，时间 1 ~ 3 h。盐浴法设备简单，渗速快，质量稳定可靠。

典型的硫碳氮共渗层由三个亚层组成：最表面是 5 ~ 20 μm 的硫化亚铁层，次表面层为白亮层，由 ε-$Fe_{2\sim3}N$ 及 γ′-Fe_4(N,C)等组成；白亮层下面是过渡层。由于硫碳氮共渗层表面有一层低硬度，低摩擦及贮油的硫化亚铁层，因此经硫碳氮共渗处理的工件具有良好的磨合性、减摩性及抗咬合性。同时与气体氮碳共渗相比，接触疲劳强度略有提高，抗磨粒磨损的能力要差一些。硫碳氮三元共渗已用于提高刀具、模具等零件的耐磨性、抗咬合性及抗疲劳性。

(3) 氧硫碳氮硼五元共渗

氧硫碳氮硼五元共渗主要用来提高高速钢刀具的切削性能及刀具寿命。一般在常规淬火回火后，在低于回火温度的温度进行处理。渗剂由 16 g 硫脲和 16 g 硼酸溶于 1 L 甲酰胺和 1 L 无水乙醇的混合溶液中制成。处理时以一定的滴速滴入炉内。典型的工艺曲线如图 9.7-7 所示。渗层厚度一般为 50 ~ 100 μm，其组成及性能汇总于表 9.7-6。五元共渗层综合了渗硫层（Ⅰ）的自润滑、储油、抗黏着磨损的性能和氧氮共渗（Ⅱ）层的高硬度及热稳定性。同时由于硼的渗入，改变了氮化物的分布并提高了渗层韧性。因此五元共渗具有单元渗难以达到的综合效果。处理后的刀具表面乌黑美观，切削寿命可提高 1 ~ 2 倍。

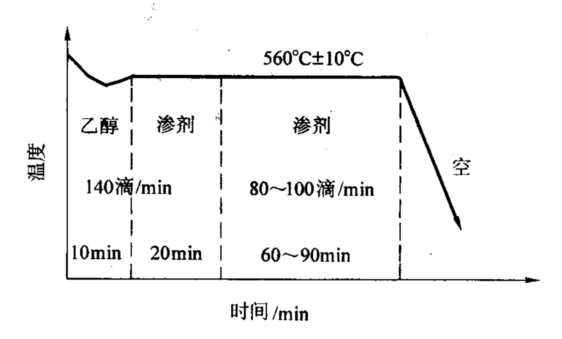


图 9.7-7　高速钢刀具氧硫碳氮硼五元共渗工艺曲线

表 9.7-6　氧硫碳氮硼五元共渗组织

亚层	厚度/μm	渗层组织	功能
Ⅰ	1 ~ 3	Fe_3B_5，Fe_3O_4 FeS 疏松组织	储油，抗黏着磨损
Ⅱ	1 ~ 3	Fe_3O_4，Fe_3N 致密组织	热硬性（600℃时 790HV），耐磨性
Ⅲ	1	马氏体 + 细小 W，Cr，Fe 的碳化物	承载
Ⅳ		扩散层	承载

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第8章 渗 金 属

除了前面讨论的非金属元素（如 N，C，B，S）外，金属元素（如 Al，Cr，V，Nb，Cu，Ti，Zn 等）也可以用来渗入钢铁工件的表面形成表面合金化层。所渗元素常与基体材料反应而形成化合物相（如金属间化合物、碳化物等），因此渗层与基体结合强度高。虽然渗金属没有如渗碳或渗氮应用广泛，但是渗金属可以使钢铁工件表面获得独特的性能，如抗高温氧化、热腐蚀等。

1 渗金属原理与工艺分类

渗金属已经有很长的历史，很多金属元素可以用来进行渗金属处理；而同一种金属元素可以用不同种工艺方法进行渗入，因此工艺方法种类繁多。根据渗入元素的引入方式以及与基体反应的特征可将渗金属工艺划分成下列三类。

1.1 镀-渗法（Deposition-Diffusion）

镀-渗法是先在工件表面镀或涂覆一层或几层金属材料，使待渗入金属元素直接与工件表面接触，然后进行扩散处理。原则上任何可以形成镀/涂层的表面工程方法都可以用来形成用于后续扩散处理的镀/涂层。常用方法有电镀、化学镀、液体浸镀和气相沉积。根据预镀/涂层与基体的可能反应以及扩散处理的进行程度的不同，可形成不同的层结构。典型的镀-渗层一般由三个亚层组成：①表面残余镀层（扩散处理充分时则消失）；②中间化合物层（一般为金属间化合物，但当基体含一定量的碳而预镀层为强碳化物形成元素时则形成碳化物）；③与基体相邻的扩散层，其中分布金属间化合物或其他化合物的析出物。图 9.8-1 是典型渗金属层的结构示意图。

镀-渗法可用于许多不同的基体材料（钢铁及各种有色金属）以获得很独特的表面层结构与性能。但是镀－渗法是一个两阶段复合表面处理（duplex treatment），因此该方法的经济性相对一些单阶段方法要差一些。

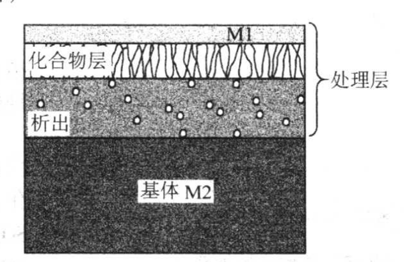


图 9.8-1 典型渗金属层结构示意图

1.2 扩散型渗金属（Diffusion Metallising）

扩散渗金属的物理化学过程与其他扩散型化学热处理（如渗碳或渗氮）相似。渗剂在一定温度下反应产生待渗元素的活性原子，然后被工件表面吸附和吸收，最后通过扩散渗入形成渗金属层。按照渗剂的状态，扩散渗金属工艺方法有气体、液体、固体及近年来发展起来的等离子 4 种。其中尤以固体法应用最广，现以固体粉末渗金属（pack diffusion metallising）为例简介如下。

一般的固体粉末渗金属用渗剂由三部分组成：含渗入金属的铁合金粉末、助渗剂（又称活化剂，如 NaCl，NH_4Cl 等卤化物）以及惰性物质（如 Al_2O_3，SiO_2 或 SiC）。虽然渗剂中的实际反应随渗入元素而变，但其本质是相同的。首先助渗剂热分解出 HCl，HCl 与待渗入金属元素 M 反应形成该金属的卤化物（M_mCl_n）活性物质。该活性物质扩散到金属表面时被吸附并析出活性金属原子［M］渗入工件。

也可以采用盐浴进行扩散型渗金属处理，一般用硼砂（$Na_2B_4O_7$）盐浴添加含渗入元素的活性物质（纯金属，铁合金或化合物）形成盐浴渗剂。对于气体或等离子体渗金属，则用该金属的卤化物（M_mCl_n）气体及载气（N_2 或 N_2+H_2）组成渗剂。

1.3 热反应沉积渗金属

在热反应沉积渗金属（thermoreactive deposition，TRD）过程中，活性强碳化物或氮化物形成元素的原子（如 V，Nb，Cr，Ti，W，Mo 等）渗入到钢铁表面，与此同时钢基体中的碳或氮（如经渗氮处理的钢）向外扩散并与之反应而在钢铁表面形成一系列很硬的碳化物或氮化物。热反应沉积渗金属所形成的合金碳化物层厚度可达 5～15 μm，硬度极高（图 9.8-2），具有与化学气相沉积或物理气相沉积相类似的应用。热反应沉积渗金属可用盐浴、流化床或气体法进行，但盐浴法应用最为普遍。盐浴法热反应覆层渗金属工艺起源于日本，也称为 Toyota Diffusion（TD）。

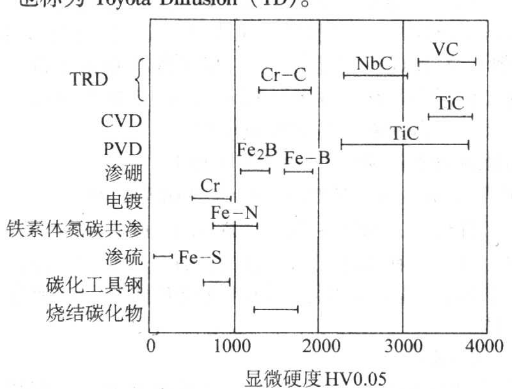


图 9.8-2 热反应扩散沉积（TRD）处理与其他表面硬化处理后的碳化物层的表面硬度分布对照

2 钢的渗铝（Aluminising）

使铝扩散到钢铁表面以提高其高温氧化和热腐蚀能力的化学热处理称为钢的渗铝。

2.1 渗铝工艺方法

渗铝方法很多，但按照其工艺特点及渗层结构可分为 3 大类。①热浸铝法；②扩散型渗铝法；③镀-渗法。

（1）热浸铝法



热浸法渗铝就是将钢铁零件浸入熔融的铝液中，使其表面形成渗铝层的方法。典型的工艺过程由以下 3 个步骤构成：

1）表面清理，然后在助镀剂（工业盐酸 + 约 0.4% 锌块）中浸数分钟后烘干。

2）工件浸入 770℃左右的工业纯铝或铝合金溶液中保温几分钟或几十分钟。在此期间，铝扩散进入钢中并与其中的铁反应形成铝-铁金属间化合物。

3）工件从铝液中提升出来时在表面形成一层铝覆层。

因此，热浸渗铝层通常由表面的纯铝层及其底下薄的铝铁金属间化合物反应扩散层组成。表面铝覆层厚度主要取决于钢铁材料离开铝液时的速度（图 9.8-3）。反应扩散层中铝-铁金属间化合物的厚度与热浸温度、时间、铝溶液的成分及钢的合金成分有关。扩散层厚度随温度线性增加，扩散层厚度与时间呈抛物线关系。除了 Ca 以外，铝液中所有合金元素或杂质元素均减少扩散层的厚度。

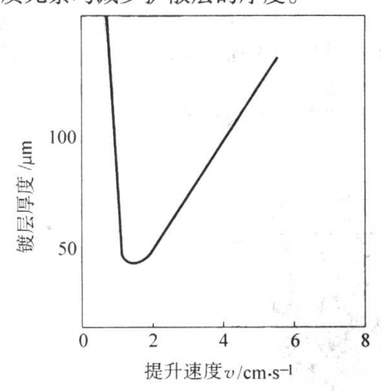


图 9.8-3 提升速度与热镀铝层厚度的关系

由于扩散层较脆，因此应该根据性能要求控制其厚度。例如对于需要进一步塑性变形的工件则应尽量减少扩散层厚度。纯铝层有较好的抗氧化和抗蚀性能。因此，以耐蚀为目的零件，热浸后可直接使用。

（2）固体粉末法

固体粉末法是最主要的扩散型渗铝的工艺方法之一。固体粉末渗铝的渗铝剂主要是 Al 或 Al-Fe（供铝剂），NH_4Cl（活化剂）及 Al_2O_3（惰性物质）。将工件与粉末渗剂一同装箱密封，然后在 850 ~ 950℃处理 4 ~ 8 h，可获得 50 ~ 100 μm 的渗铝层。处理时箱中的主要反应如下。

活化剂分解：$NH_4Cl = NH_3 + HCl$

在 Al 粉末表面：$6HCl + 2Al = 2AlCl_3 + 3H_2$

在工件表面：$AlCl_3 + Fe = FeCl_3 + [Al]$

由上述反应在工件表面形成的活性［Al］原子渗入工件形成一系列铁-铝金属间化合物以及与基体相邻的铝在铁中的固溶体。

（3）镀-渗法

镀-渗法的基本步骤是先在工件表面涂覆一层铝层，然后再进行加热扩散渗铝。例如，为了进一步提高热浸铝层的抗高温氧化能力，可以在热浸镀铝后再在 950℃左右进行扩散处理，从而使热浸镀表面铝覆层全部转变成铝铁金属间化合物。也可用热喷涂、电泳沉积、静电喷涂等方法在工件上镀覆一层铝，随后再进行扩散处理使表面形成的铝层转变成铝铁金属间化合物。

2.2 渗铝层组织与性能特点

渗铝层的组织与渗铝方法及工艺条件有关。钢铁经热浸法渗铝后在表面形成一层纯铝及底下的铝-铁金属间化合物反应扩散层；固体粉末法只形成扩散层；而镀-渗法形成的组织取决于扩散处理的程度，一般介于上述热浸法与固体粉末法之间。扩散层的组织由铝-铁相图决定。由铁-铝相图可知，铝渗入铁后先形成 α 固溶体，随渗层铝含量进一步增加，会形成一系列铁-铝金属间化合物，如 Fe_3Al、FeAl、$FeAl_2$、Fe_2Al_5 和 $FeAl_3$ 等。碳钢经固体粉末渗铝后的典型组织见图 9.8-4。

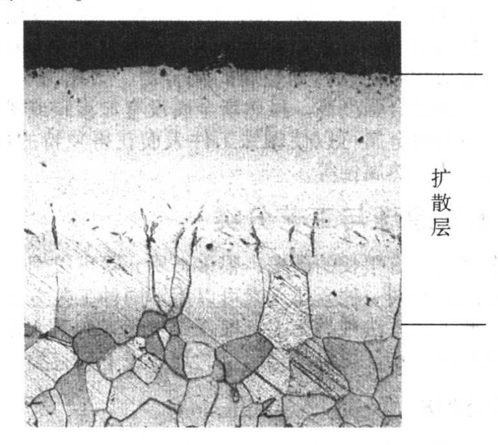


图 9.8-4 碳钢固体粉末渗铝的典型组织

热浸铝层具有优异的耐大气腐蚀性能。热浸铝在大气、硫化物环境，淡水和海水中的腐蚀性要优于热镀锌。碳钢热浸铝后的耐热性与 Cr13 型钢相当。

在高温氧化条件下，固体粉末渗铝所形成的铁铝金属间化合物与氧反应形成致密的 Al_2O_3 膜而阻碍了进一步的氧化。因此扩散型渗铝可显著提高钢铁材料在高温空气、H_2S、SO_2 和熔盐等环境下的耐腐蚀性，抗氧化工作温度可提高到 950 ~ 1 000℃。图 9.8-5 比较了碳钢、合金钢（5% 及 12% Cr）、不锈钢和固体粉末渗铝碳钢的抗氧化性能。由此可见，经适当渗铝处理碳钢的抗氧化性优于 18-8 奥氏体不锈钢。渗铝零件在高温工作过程中，一方面铝会向表面扩散以形成 Al_2O_3 保护膜；另一方面铝同时会向基体内扩散使扩渗层增厚。但是，渗层的铝质量分数会越来越低，高铝的铁 - 铝金属间化合物如 Fe_2Al_5 或 $FeAl_3$ 不断地向低铝相（如 FeAl，Fe_3Al）转变。当组织变成以 Fe_3Al 为主时，渗层将失去保护能力，因为低铝相 Fe_3Al 不能提供足够的铝在表面形成致密的 Al_2O_3。因此渗铝后的工件抗氧化的寿命取决于渗铝层的厚度和渗层的铝质量分数。

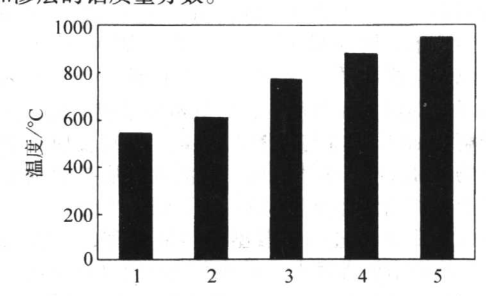


图 9.8-5 碳钢、合金钢（5%及 12% Cr）、不锈钢和固体粉末渗铝碳钢的抗氧化性能（起皮 < 10 mg/cm² 的温度）的比较

1—碳钢；2—5% Cr 钢；3—12% Cr 钢；
4—18-8 不锈钢；5—固体粉末渗铝碳钢

2.3 渗铝的应用

热浸渗铝生产效率高，成本较低，主要用于处理形状简单的钢板、钢管、钢丝及其他钢型材。这类热浸渗铝工件适宜于在大气腐蚀条件下、温度低于 600℃的应用。目前渗铝钢板、型钢及钢管已在很多工业领域得到了大量应用，如热



浸渗铝的耐大气及水腐蚀的中大型钢结构（如桥梁、发射塔、输电塔、公路护栏及自来水管等），化工设备（如有机酸输送管道），食品加工设备（如食品烤箱和粮食烘干设备）和汽车排气管。

用于抗高温氧化的渗铝件一般用扩散型渗铝（例如固体粉末法）或镀－渗方法（如热浸－扩散方法等）。固体粉末法效率较低，操作复杂，但是渗层比热浸扩散法易控制，抗高温氧化及高温含硫热腐蚀性更好。主要应用包括加热炉炉管、工业窑炉换热器、炉用结构件及燃气轮机叶片等热力工程机械及设备。

3 钢铁渗铬

钢铁渗铬的主要目的与渗铝相似，即提高钢铁材料的耐蚀性、抗高温氧化和热腐蚀性能。同时，渗铬也被用来提高含一定碳的钢的耐磨性。

3.1 渗铬工艺

（1）固体渗铬

固体渗铬属于扩散型渗金属的一种方法，因此在本章1.2节中介绍的扩散型渗金属的基本原理也适用于固体渗铬。固体渗铬剂由铬或铬-铁粉（供铬剂），含氨的卤化物（活化剂）及氧化铝（填充剂）组成。固体渗铬温度为850～1 050℃，处理时间＜12 h（表9.8-1）。固体渗铬不需要专用设备，但劳动条件较差，渗剂消耗量较大。

表 9.8-1 固体渗铬渗铬剂和工艺

基体	渗铬剂	工艺	
		温度/℃	时间/h
不锈钢	铬粉 40% + 氧化铝 60% + NH_4Cl 0.4%	1 050	12
碳钢	铬铁合金 50% + 氧化铝 48% + NH_4Cl 2%	1 050～1 100	4～10
铸铁	铬粉 51.5% + 氧化铝 46% + AlF_3 2.5%	950	6

（2）气体渗铬

气体渗铬所用的供铬介质是铬的卤化物气体（一般是$CrCl_2$）。气态$CrCl_2$可由氯化物（如NH_4Cl，HCl）与铬反应制得。铬的活性原子可由气态下$CrCl_2$与氢的还原及钢表面置换反应形成：

$$CrCl_2 + H_2 = [Cr] + 2HCl$$

$$CrCl_2 + Fe = [Cr] + FeCl_2$$

例如在密封的罐式炉中通入预制的$CrCl_2$和N_2对42CrMo进行1 000℃×4 h气体渗铬，可获得40 μm渗层。与固体渗铬相比，气体渗铬具有渗速快、铬势易控制、渗层质量高等优点，但是也存在气体组分（Cl_2，HCl）有毒及渗铬气氛对设备腐蚀严重的缺点。

（3）液体渗铬

液体渗铬在含有活性铬原子的盐浴中进行。最常用的盐浴由（5%～10%）铬粉＋（90%～95%）无水硼砂（$Na_2B_4O_7$）组成，渗铬温度为1 000℃左右，处理时间一般为4～6 h。盐浴渗铬具有加热均匀、生产周期短、可直接淬火等特点。液体渗铬属于硼砂碳化物覆层工艺的范畴（详见本章第4节）。

（4）渗铬后处理

若渗铬工件对强度要求较低，仅要求高的抗氧化性和耐蚀性，则在渗铬后缓冷，以减少工件的变形和渗层的开裂；如果工件要求高的强韧性、高硬度和耐磨性，则渗铬后工件要进行淬、回火处理。对于固体渗铬工件，则要求重新加热淬火。因为固体渗铬后难以直接淬火，且由于渗铬温度高而晶粒粗大。

3.2 渗铬层组织

由铁铬相图（图9.8-6）可知，纯铁在912～1 394℃范围内为单相奥氏体。当铬渗入的量超过奥氏体的固溶度极限时，奥氏体会转变成含铬α-Fe。随后冷却时奥氏体也会转变成含铬α-Fe。因此工业纯铁渗铬后的组织由垂直于表面的含铬α-Fe柱状晶粒组成。当钢渗铬时，不仅铬向内扩散，而且钢基体中的碳也向外扩散，并在钢表面及α相晶界形成碳化物。从而在渗铬层与钢基体之间存在一个贫碳过渡区，其宽度随钢基体中碳质量分数的增加而减少。因此，钢的渗铬层成分与组织主要决定于钢的碳质量分数，如表9.8-2所示。一般来说当钢中碳质量分数增加时渗层中的碳质量分数及铬质量分数以及碳化物的质量分数均相应增加。

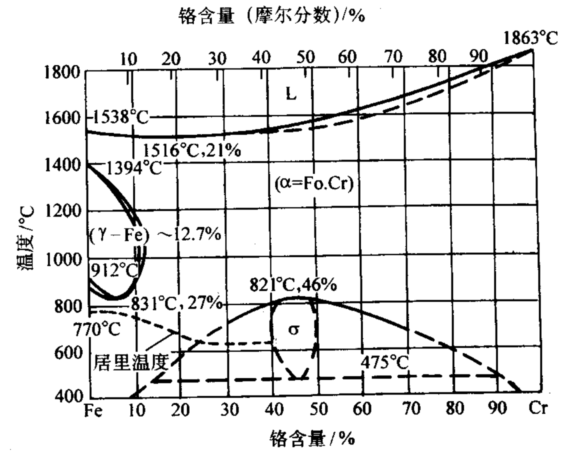


图 9.8-6 铁铬相图

表 9.8-2 钢渗铬层成分与组织

碳质量分数/%	渗层中平均碳质量分数/%	渗层中平均铬质量分数/%	渗层的组织结构
0.05		25	α固溶体
0.15	2～3	24.5	α＋$(Cr,Fe)_7C_3$
0.41	5～7	30	$(Cr,Fe)_7C_3$
0.61	5～6	36.5	$(Cr,Fe)_7C_3$
1.04	8	70.0	$(Cr,Fe)_7C_3$ $(Cr,Fe)_{23}C_6$
1.18	8	≥80.0	$(Cr,Fe)_{23}C_6$ $(Cr,Fe)_7C_3$ $(Cr,Fe)_3C$



与钢的渗铝相似，渗层厚度随渗铬温度快速增加，但渗层厚度与时间呈抛物线关系，因此钢的渗铬也是一个扩散控制的过程。固体粉末法渗铬时，渗速随渗剂中 Cr（或 Cr-Fe）与 Al_2O_3 之比的增加而增加。

钢中碳质量分数增加时，碳与铬形成碳化物而不利于铬的渗入。因此 α 相的厚度随钢的碳质量分数增加而减少；但是碳化物层的厚度是随钢中碳的增多而增加。当钢中碳质量分数超过共析成分时则开始减少（图 9.8-7）。

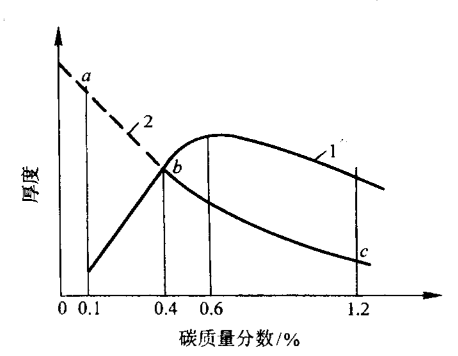


图 9.8-7　碳质量分数对渗铬层厚度的影响
1—碳化物层的厚度；2—α 相的厚度

3.3　渗铬层性能与应用

任何钢铁材料（低碳钢、中碳钢、高碳钢、合金钢和铸铁）渗铬后均可提高其抗高温氧化和抗多种介质（硝酸、硫酸、盐酸、盐水及氢氧化钠）腐蚀的能力。中、低碳钢可形成较厚（100 μm 左右）的含铬 α-Fe 渗铬层以提高耐大气或 850℃以下热空气腐蚀的能力。钢基体中碳质量分数从 0.2%增加到 0.8%时，渗铬层硬度也由 600HV 增加到 1 800HV。碳质量分数较高的钢铁材料渗铬后表层主要由碳化铬组成，其厚度一般在 10～50 μm 范围内。不仅具有高抗氧化性（≤850℃）和耐蚀性，还具有高的硬度和耐磨性。例如经固体粉末渗铬后在磨粒磨损、氧化条件下使用的热锻模的使用寿命可提高 2～4 倍。渗铬层与基体结合牢固，同时渗层存在高的残余压应力，从而提高渗铬零件的疲劳强度。因此渗铬特别适用于要求抗腐蚀磨损并承受交变应力的钢铁零件，例如，40Cr 钢排污泵轴在用固体粉末（50%中碳铬铁粉 + 45% Al_2O_3 + 5% NH_4Cl）在 950℃渗铬 4 h 后形成厚度为 20 μm、表面硬度为 1350HV50 的渗铬层，其抗腐蚀的能力优于 1Cr18Ni9 奥氏体不锈钢，从而该排污泵轴使用寿命可以提高 3 倍以上。

4　碳化物覆层工艺

从上节可知，当铬渗入到高碳钢时渗层由硬碳化物组成，即形成了碳化物覆层。与此相似，当其他强碳化物形成元素（如钒、铌、钛等）渗入到含一定碳质量分数的钢中时会与钢中的碳反应形成一系列高硬度碳化物渗层，因此称为热反应扩散沉积（thermo - reactive deposition/diffusion - TRD）。此类渗金属以形成表面硬碳化物为特点，故也称为碳化物覆层工艺。主要方法有盐浴法、固体粉末法和气体法。其中尤以盐浴法发展最为成熟并应用最多，国外一般称为 Toyota diffusion（TD）法，国内一般称为熔盐碳化物覆层工艺。

4.1　硼砂碳化物覆层法原理

在硼砂浴中加入待渗金属（V、Nb、Ti 等）或其铁合金，在高温下，这些金属在硼砂浴中高度弥散并随盐浴不断对流与工件表面接触，活性原子渗入到工件表面；同时，钢基体中的碳向表面扩散迁移，从而在表面经化学反应形成碳化物覆层。如果在硼砂浴中加入待渗金属的氧化物，则需同时加入适量的铝为还原剂，也可获得金属碳化物覆盖层：

$$3V_2O_5 + 10Al = 5Al_2O_3 + 6[V]$$

$$3Nb_2O_5 + 10Al = 5Al_2O_3 + 6[Nb]$$

$$3TiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3[Ti]$$

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2[Cr]$$

研究结果表明，选用金属粉末作渗剂时所获得的表面粗糙度没有用相应金属氧化物或铁合金粉末处理的低。其可能原因是金属在盐浴中不易完全熔解，由于比重关系沉积于坩埚底部或试样表面。

当熔盐中碳化物形成元素的活度足够高时，碳化物层厚度增加的速度主要取决于钢中碳向表面扩散迁移的难易程度，因此是一个扩散控制的过程。碳化物厚度随温度的提高而快速增加；碳化物覆层的厚度与处理时间成抛物线关系。同时，碳化物层的厚度与钢中碳质量分数有关。钢的碳质量分数（确切地说是奥氏体的碳质量分数）越高，则形成表面碳化物覆层越容易。在相同处理条件下，所形成的碳化物覆层的厚度与钢基体的碳质量分数成线性关系（图 9.8-8）。

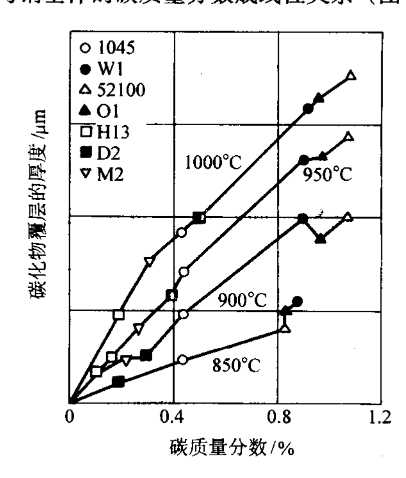


图 9.8-8　碳化物覆层的厚度与钢基体的碳质量分数关系

大多数含一定碳质量分数（≥0.3%）的金属材料（如钢、铸铁、钴合金或 WC 硬质合金）都可以进行碳化物覆层处理。

4.2　硼砂碳化物覆层工艺

硼砂盐浴碳化物覆层处理的典型工艺曲线见图 9.8-9。处理温度一般选在所处理材料的淬火温度附近。温度太低，则碳化物形成速度太低；温度太高，则易导致晶粒过度长大及淬火变形。对大多数低合金钢、渗碳钢和工具钢来说，处理温度一般在 850～1 050℃之间。处理时间一般为 3～10 h，过长的处理时间并不能显著增加碳化物层的厚度。比较合适的碳化物覆层厚度一般在 10～25 μm 范围内。常见的碳化物覆层处理类型，所用盐浴成分及工艺特征见表 9.8-3。

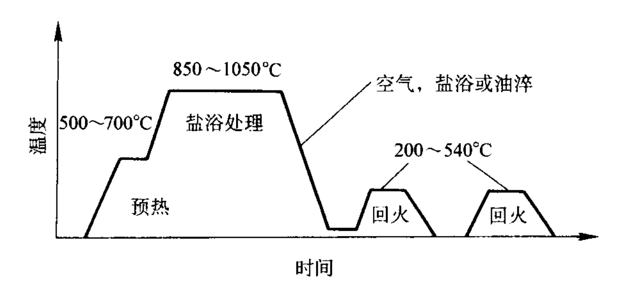


图 9.8-9　硼砂盐浴碳化物覆层处理的典型工艺曲线



表 9.8-3 碳化物覆层的工艺特征及表层结构

类型	盐浴成分（质量分数）		处理工艺	覆层厚度/μm	覆层相结构	试样材料
铬碳化物覆层	10%Cr_2O_3，5%Al	硼砂	1 000℃×6 h	14.7	$Cr_{23}C_6$ (Cr,Fe)$_7C_3$	T8
	10%Cr	硼砂	1 000℃×6 h	17.5		
钒碳化物覆层	10%V-F	硼砂	1 000℃×5.5 h	24	VC	T12
	10%V_2O_5，5%Al	硼砂	1 000℃×8 h	25		
铌碳化物覆层	10%Nb	硼砂	1 000℃×5.5 h	20	NbC	T12
钛碳化物覆层	95%(KCl+$BaCl_2$)+5%K_2TiF_6				TiC	

对于需要承受较大载荷的工件，碳化物覆层处理后要进行淬火、回火处理，以提高基体材料的强度及对表面碳化物层的支撑能力。由于硼砂盐浴碳化物覆层处理是一个高温表面化学热处理工艺，会引起处理过程中的晶粒长大及淬火时的变形。因此，对于性能要求高的工件或晶粒长大倾向大的材料，为了保证足够的强韧性，可先正火再进行淬火、回火。对于精度要求高或易变形工件可选用淬透性高的工具钢，处理后可用空冷淬火进行硬化。

4.3 渗层性能与应用

金属碳化物覆层一般具有极高的硬度（见图9.8-2），例如NbC和VC的硬度可达2 800HV和3 500HV。而且这些碳化物的热稳定性很高，在600℃时，硬度约为1 400HV，在800℃约为800HV。同时这些碳化物具有低摩擦因数、良好的耐磨性及抗咬合性。VC和NbC层与上一节中讨论的CrC一样具有抗多种介质腐蚀的能力。TiC层的抗盐酸浸蚀的能力高于其他渗金属层，但渗钛层的抗氧化性能则较差。

由于碳化物覆层具有很高的硬度及良好的耐蚀性，因此该处理工艺特别适宜于各种模具（热作模具、冷作模具、成形模、塑料模具、铝合金压铸模）、刀具（钻头、切削刀具）、化工用阀门水泵零件、纺织机械摩擦零件（导纱钩、梳刀、喷丝头）及机械耐磨件（轴、衬套、销）。

例如，金属碳化物覆层处理在20世纪80年代中期在日本得到了广泛应用。对于大多数模具来说其使用寿命可提高5~10倍。现在该表面处理技术在许多国家（包括中国）得到了应用，以提高工模具的使用寿命以及用低成本的碳钢或低合金钢来代替高合金模具钢。上述工艺的主要局限是由于高温处理及随后热处理引起的变形。同时，处理后再磨削或研磨非常困难且成本很高。因此只有当零件的公差允许值大于20 μm时才比较适用。

5 镀渗锡及铜锡合金

摩擦学实践表明，一些金属（如锡及铟）具有特别优异的抗黏着或摩擦焊合及抗摩擦的性能。但是这些金属很软，不适宜制造载荷很大的轴套或其他摩擦件。在本章1.1中所讨论的镀－渗法可以用来在钢铁及一些有色金属表面形成一个低摩擦、抗磨损的镀渗层。本节仅介绍这些方法在钢铁材料上的应用。

5.1 镀-渗锡

该工艺由美国 Hydromecanique et Frottement 公司首创于1972年，其商业名为Stanal。钢铁工件先用电镀法形成一层以锡为基的合金，然后在氮保护气氛中进行扩散处理。处理温度取决于所处理材料的成分，一般在400~600℃之间。

在扩散处理后，将会形成一系列铁－锡金属间化合物如$FeSn_2$、FeSn、Fe_3Sn，而一个三元化合物Fe_3SnC会在含碳的材料中形成。表面镀渗层的硬度与Fe_3SnC的质量分数有关，从而表层硬度主要取决于钢中的碳质量分数，例如0.4%C钢处理后的硬度为630HV0.015，而0.85% C钢可达900HV0.015。

经Stanal镀-渗处理的0.3%C钢的抗咬合性能可提高1.6倍，而经处理的0.8%C钢的抗盐雾腐蚀性明显提高，与不锈钢不相上下。因此，经Stanal镀-渗处理的中、高碳钢及低合金钢已应用于要求抗腐蚀、抗磨损、减少摩擦的工程零件。例如，Stanal镀-渗已用于处理重载汽车的低合金Cr-Mo钢制减速箱蜗杆以及用于固定汽轮机叶片（100~300℃）的由1%C~1.5%Cr钢制成的销子。Stanal镀-渗处理明显提高这些工件的抗咬合、耐腐蚀及抗微动磨损的性能。

5.2 镀-渗锡青铜

锡青铜即铜锡合金因具有优异的摩擦学性能（减摩、耐磨和抗咬合）及良好的耐蚀性而广泛用来制造各种轴套、滑动轴承、涡轮和其他摩擦零件。为了满足作为整体零件所需的强韧性及生产工艺性要求，锡青铜中锡的质量分数一般低于12%以防止过量的脆性δ相的形成。但是锡质量分数过高的青铜具有更好的摩擦性与耐蚀性能。

上述矛盾可以用镀-渗铜锡合金的方法来解决，同时由于渗层较薄（≈15 μm），因此，镀-渗铜锡合金零件的成本要比整体锡青铜零件低得多，从而具有较大经济效益。一家法国公司于1972年率先报道了他们这方面的研究及相应的专利技术Forez。

Forez工艺与Stanal工艺相似，首先用电镀方法形成一层铜/锡合金层，然后在580~600℃范围内于氮气保护气氛中进行扩散数小时。其间铜、锡原子一方面向基体扩散而形成扩散层，从而使镀层/基体界面转化为冶金结合；另一方面原镀层中纯铜、纯锡原子互扩散并形成铜锡合金，其组织可由Cu-Sn相图及镀渗层中的成分来决定。一般由较软的固溶体α相（≈170HV）和较硬的金属化合物δ相（≈550HV）组成。微区分析发现，镀渗后金属的最表面是一层很薄的纯锡层。

表面的纯锡层有利于表面的跑合性与耐蚀性，较软的α相也有助于跑合性而硬的δ相将有效地提高表面抗犁沟或擦伤性能。例如，无论在空气、油或水润滑条件下，镀渗层的抗擦伤性均优于锡质量分数为12%的锡青铜。镀-渗铜锡层具有极好的抗大气腐蚀性能。在海水环境下，虽然其效果不如镀-渗锡层好，但也可用来提高钢铁的耐蚀性。镀－渗铜锡合金的一些应用如下：

1）减速比为52:1减速装置中的涡轮。油润滑锡青铜涡轮在最大转矩为25N·m，使用138 h后异常磨损，而镀-渗铜锡合金的调质钢涡轮在最大转矩为4 025N·m，使用1 500 h后仍正常工作。

2）液压千斤顶轴套。锡青铜轴套使用130 h后出现划痕和塑性变形，而镀-渗铜锡合金的钢轴套使用500 h后表面仍正常。



6 渗金属技术的发展——离子渗金属

以上所介绍的传统渗金属工艺（固体粉末法、液体法及气体法）具有渗层质量重复性差，对环境污染等缺点。近年来发展起来的离子渗金属技术取得了重要的进展。

等离子化学热处理的一般原理、设备及主要的应用将在后面第9章中介绍，本节简要讨论离子渗金属工艺的特点及应用。

离子渗金属时，待渗金属在低真空中电离成金属离子并在电场的加速下轰击工件表面并渗入其中。因此，要实现离子渗金属，必须使待渗金属离子化或电离。目前主要有三种产生金属离子的方法：①气相电离；②溅射电离；③弧光电离。相应地有三种离子渗金属方法。

6.1 气相辉光离子渗金属

此技术在一定程度上与第9章讨论的离子渗氮相似。在离子化学热处理炉中通入含有待渗金属的卤化合物或有机化合物蒸气（例如 $TiCl_4$，$AlCl_3$，$SiCl_4$）以及工作气体（Ar 或 H_2）。当在阳极（一般为炉壁）与阴极（工件）之间施加一定电压后，炉内气体电离而形成稳定的辉光放电及产生待渗金属的离子。这些金属离子在电场的驱动下，高速轰击工件表面，并在高温下向工件内部扩散而形成辉光离子渗金属层。

以离子渗铝为例，将 $AlCl_3$ 热分解成气体后输入炉中，在高压电场的作用下，电离成铝离子和氯离子：

$$AlCl_3 \longrightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$$

然后在电场的作用下，铝离子轰击工件表面并获得电子，成为活性铝原子：

$$Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al$$

而氯离子在阳极失去电子而还原成氯气并排出炉外。

该技术的优点是只需配备一个热分解制气的装置后就可以利用常规离子渗氮炉进行离子渗金属，但是氯气引起设备腐蚀及对大气的污染。

6.2 双层辉光离子渗金属

该技术的核心是在一般离子渗氮炉的阴、阳极之间增设待渗金属制成的第三极（源极），在阴极与阳极之间以及阳极与源极之间各加一个可调偏压电源（图9.8-10）。作为工作气体的 Ar_2 气在适当的真空度及电场中电离并在工件及源极表面形成双层辉光现象。氩离子轰击工件表面使其温度上升到1 000℃左右；同时 Ar 离子轰击源极，使待渗金属原子溅射出来并电离成离子，加速并轰击工件表面，最后被所吸附并扩散进入工件形成渗金属层。可以实现 W、Mo、Cr、Ni、V、Zr、Ta、Al、Ti、Pt 的单元渗及 Ni-Cr、W-Mo、Cr-Ni-W-Mo、Cr-Ni-W-Mo-Ti 的多元渗。渗层厚度可达数百微米。

为了促进待渗金属的气化与电离从而加快渗金属速度，可以将高熔点待渗金属如 W、Mo、Cr、V、Ti 等制成金属丝作为第三极安装在炉内并通以电流，利用自身电阻加热，即热溅射法。

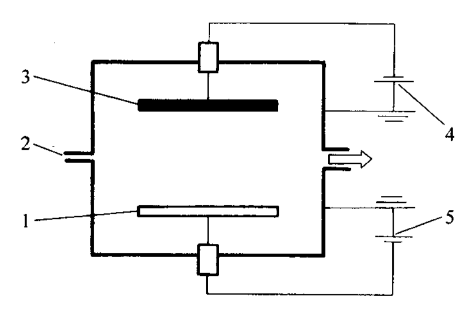


图9.8-10 双层辉光离子渗金属炉结构示意图

1—工件；2—氩气入口；3—金属靶（源极）；4—靶偏压电源；5—工件偏压电源

6.3 多弧离子渗金属

此技术是在多弧离子镀的基础上发展而成，其原理如图9.8-11所示。先在工件上施加2 kV的负偏压，然后利用引弧极引燃阴极电弧，使待渗金属很快气化并电离，所形成的金属离子流在偏压作用下快速轰击工件表面使其温度加热到1 000℃左右，并被工件表面吸收后向内扩散形成渗金属层。与双层辉光离子渗金属相比，弧光放电具有放电电压低（约20～70 V）、电流密度大（> 100 A/cm^2）的特点，因而多弧离子渗金属效率较高。例如08钢在1 050℃进行20 min多弧离子渗铝，可获得深度为70 μm的渗铝层。08钢1 050℃/13 min离子渗铬可获得60 μm的渗铬层；T12钢1 050℃/30 min离子渗铬，可得到硬度约为3 000HV的TiC渗层。

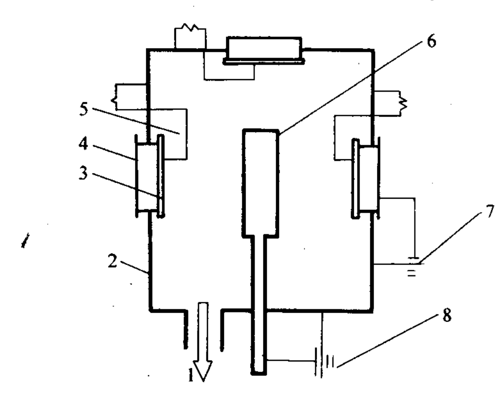


图9.8-11 多弧离子渗金属炉结构示意图

1—真空系统；2—真空室；3—弧源靶材；4—阴极弧源座；5—触发极；6—工件；7—弧源电源；8—工件偏压电源

6.4 离子渗金属应用

原则上，绝大多数金属元素都可以用离子技术渗入金属材料中，但实际应用及研究较多的是离子渗铬、渗钛、渗钒、渗锌或多元渗。目前离子渗金属工艺及设备尚处于研究开发阶段，并有一些初步成功应用。例如对65Mn钢渗入了Cr、W、V、N并制成手工据条，使用寿命可成倍增加。目前离子渗金属的主要局限是其较高的处理温度（1 000～1 050℃），今后发展方向是进一步降低渗入温度。

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
罗家明（装甲兵工程学院）
李晨曦（装甲兵工程学院）
李小英（装甲兵工程学院）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



第9章 等离子化学热处理

等离子体化学热处理是利用稀薄气体中阴极（工件）与阳极（炉体）之间的辉光放电现象进行的化学热处理，又称辉光放电化学热处理。多种元素如氮、碳、硼、硫等都可通过等离子体化学热处理方法渗入到金属工件表面从而使工件的表面硬度、耐磨性和疲劳性能大幅度提高。本节主要介绍在工业界应用最为广泛的离子渗氮技术，也介绍一些正在得到越来越多应用的离子氮碳共渗和离子渗碳技术。

1 等离子体及其产生

随着温度的升高，物质会由固态转变成液态，然后再变成气态。当温度继续升高时，就会变成等离子体也称为物质第四态。等离子体是一种电离气体，由带正电荷的离子、带负电荷的电子和中性分子和原子组成。等离子体在宇宙中到处可见，太阳发光、闪电都和等离子体有关。等离子体可以通过加热的方法得到，但这需要几万度甚至更高的温度才能实现，难度较大。可是，用外加电场或磁场的方法，等离子体可以很方便地得到。

图9.9-1所示是一个含有稀薄气体的真空容器。当在阴阳两电极之间施加一个直流电压时，气体中少量的自由电子在外加电场的驱动下向阳极运动，正离子向阴极运动，从而形成很微弱的电流。流过气体总电流的大小和两极之间的外加电压按图9.9-2所示的伏安曲线（*AB*段）变化。随着外加电压逐渐升高，电子在向阳极运动过程中获得了较大的速度和动能，在和气体分子或原子相碰撞时，使中性的分子或原子离化，从而产生更多的自由电子和离子。一次电子以及新形成的二次电子继续受电场加速，产生更多的碰撞和气体离化。当外加电压超过一定值（图9.9-2*C*点）又称点燃电压时，雪崩式的碰撞及气体离化使得空间的电子和离子数量急剧增加，阴极表面及附近空间产生辉光。这时尽管两极间的电压维持一定，阴极表面有辉光的部分以及两极之间的电流迅速增大，直到辉光覆盖整个阴极表面。这时的辉光称为正常辉光（图9.9-2*DE*段）。此后当外加电压继续增高时，两极间流过的电流继续增大，电流和电压的关系进入*EF*段所示的异常辉光放电区。当外加电压进一步增加且超过一个临界值（*F*点）时，两极之间的电流急剧增大，产生电弧放电。

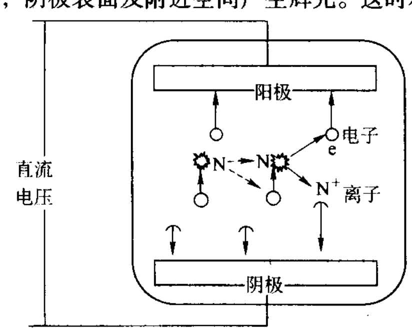


图9.9-1 真空容器中的低压气体（以氮气为例）在电场作用下离化而产生等离子体

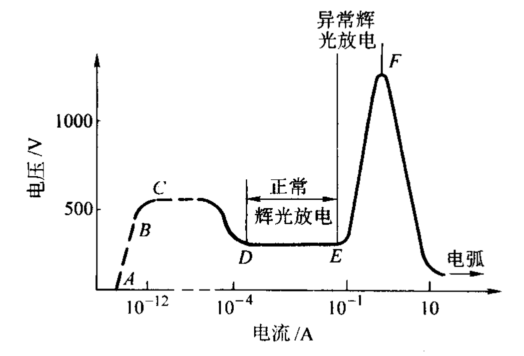


图9.9-2 低压气体直流放电伏安特性曲线

2 离子渗氮

2.1 离子渗氮的原理

工业上使用的直流辉光离子渗氮技术正是应用了上述气体辉光放电的原理。其工作范围在异常辉光放电区。在此区，等离子的强度及电流密度可以通过调节外加电压来控制。离子渗氮设备由炉体、真空系统、供电、供气和控制系统组成，如图9.9-3所示。炉盘以及待处理的工件作为阴极，炉壁作为阳极。工作开始时抽真空以排除炉内的空气。当真空度达到10～100 Pa时，引入工作气体（通常是氮和氢的混合气体）使炉内压力回升到100～1 000 Pa之间。然后在阴极工件和阳极炉壁之间施加一个约400～1 000 V的直流电压。在外加电场的作用下，带负电荷的电子向阳极运动，并在运动的过程中不断地与气体分子产生碰撞使氮和氢的分子及原子离化。带正电荷的离子如N^+，H^+等加速向阴极工件表面运动，在与工件表面相撞时产生溅射效应。同时离子的动能转化成热能将工件加热到处理温度。因此离子渗氮可以不需要外加热源而由等离子体直接加热。

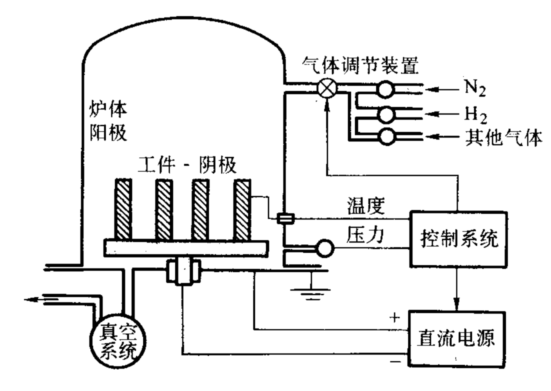


图9.9-3 离子渗氮设备示意图

从渗氮机理上来讲，离子渗氮和其他渗氮技术一样，都可以分成三个阶段：第一阶段活性氮原子的产生，第二阶段活性氮原子从介质中迁移到工件表面以及第三阶段氮原子从工件表面转移到心部。其中第三阶段受扩散控制，各种工艺技术相差不大。但是离子渗氮与普通气体或盐浴渗氮的第一阶段和第二阶段有很大的区别。在气体或盐浴渗氮过程中，活性氮原子的产生是靠气体分子的热分解来实现的，必须在一定的温度以上才能实现。而在离子渗氮时，活性氮原子是在外加电场作用下由具有高动能的电子与氮分子和氮原子的碰撞而形成，其反应过程如下。

1）电子与气体分子的碰撞使气体分子分解成原子，例如

$$e + N_2 \Rightarrow 2N + e$$

2）电子与气体原子的碰撞产生正离子并释放电子

$$e + N^0 \Rightarrow N^+ + 2e$$



这些过程受到气体成分、工作压力以及各种电参数影响而与温度关系不大。即使很低的温度下，气体分子仍能分解而活性氮原子仍能形成。

关于离子渗氮过程中氮从空间转移到工件表面的机理尚有争议，有多种解释和模型。其“溅射-沉积”理论被认为是氮从等离子气氛中进入工件表面的主要迁移方式。该理论可用图 9.9-4 所示的模型来描述。当高能离子轰击钢铁工件表面时，由于机械和蒸发的原因，使零件表面的铁原子脱离基体飞溅出来，产生阴极溅射效应。被溅射出来的铁原子在靠近工件表面的空间与活性氮原子反应形成渗氮铁（FeN）分子，FeN 分子凝聚后再沉积到零件表面。在渗氮温度 FeN 不稳定，依次分解成含氮较低的 Fe_2N，Fe_3N 和 Fe_4N 并释放出氮原子。一部分氮通过扩散进入零件表面形成渗氮层，另一部分再返回等离子区。氮化铁（FeN）的不断形成及其在工件表面的沉积，提供了形成渗氮层所需的氮源。

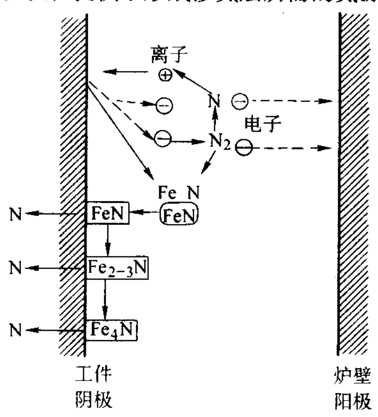


图 9.9-4 离子渗氮的“溅射-沉积”模型

2.2 离子渗氮钢的组织

离子渗氮和普通气体渗氮一样，其渗层也是由化合物层和扩散层组成的（参见第 5 章）。扩散层的基体也是氮在铁中的固溶体，其上弥散分布着细小的合金及铁的氮化物，依靠弥散强化使渗层扩散区的硬度得到提高。但是，不同的处理方法得到化合物层的组织和性能却有很大的差别。气体渗氮一般在钢铁零件的表面形成一层很厚的由 γ'-Fe_4N 和 ε-$Fe_{2-3}N$ 两相组成的化合物层。由于两种氮化物晶体结构不同，比容和热膨胀性能不同，在两相的形成和生长过程中相界面产生很高的应力而使相界面弱化。当使用温度变化或在外界应力的作用下，相界面处很容易产生裂纹，因而气体渗氮化合物层脆而容易剥落。在交变载荷的作用下，化合物层也会成为裂纹源，使渗氮零件的疲劳强度降低。因此对于很多工件，这层厚而脆的化合物层必须磨去才能使用。

相比之下，离子渗氮通常使用纯净的氮气和氢气，炉内气体成分、工作压力、电压等参数都很容易调节。从而离子渗氮既可得到无化合物层而只有扩散层的渗层组织（光亮渗氮），也可以使表面的化合物层为单一的 γ' 相。当在氮氢混合气体中再加入少量含碳气体时，可以得到单一 ε 相的表面化合物层。由于溅射的原因，离子渗氮化合物层厚度较薄。这些化合物层脆性小而且致密，具有高的硬度、良好的耐磨性和抗蚀性，对零件的疲劳性能没有不利影响。因此离子渗氮后的工件可以直接使用，无需将性能优越的化合物层磨去。

2.3 离子渗氮的工艺参数

离子渗氮的主要工艺参数包括气体成分、处理温度和保温时间。其他的参数包括工作压力、工作电压以及电流密度等。它们对扩散层和化合物层的影响分别讨论如下。

（1）温度和时间的影响

温度和时间是影响离子渗氮组织和性能的两个主要因素。其影响规律和气体渗氮基本相同：即扩散层的深度随处理温度增加而显著增加；随时间延长按抛物线关系增长，开始增长很快，后来增长趋势减缓。增加温度和延长处理时间使更多的氮渗入金属表面从而使渗层的硬度提高。但温度过高或保温时间过长时，渗氮层组织粗化反而使渗层的硬度下降。尽管这时总渗层可能很厚，但有效渗层深度并不大。化合物层表面晶粒的长大以及缺陷的增多也使得渗氮工件的表面硬度在较高温度渗氮后有所下降。

温度和时间对化合物层组织和性能的影响如下：当渗氮时间短或温度低时，化合物层由 γ' 和 ε 两种氮化物组成。随温度的升高和时间的延长，ε 相的含量逐渐下降。当时间足够长或温度足够高时，化合物层仅由 γ' 组成。提高温度或延长时间也使化合物层的厚度增加。但是与气体渗氮不同的是，离子渗氮化合物层厚度总体上比较薄，一般不超过 15 μm。这主要归结于离子渗氮过程中的溅射效应。一方面氮原子的扩散使化合物层的厚度增加，另一方面，溅射使表面已形成的化合物层被去除。厚度的增长速度主要取决于气体的成分、温度和时间；而溅射率和工作压力、电流电压以及材料成分有关。当溅射率和厚度的增长率达到平衡时，化合物层的厚度将不会继续增加。

温度和时间在对渗层深度和硬度有影响的同时，也改变了渗层内残余应力的大小和分布。已经证明，随温度增加和时间的延长，残余压应力层的厚度相应增加，但是渗层中的最大压应力及表面的压应力值下降。高温或长时间渗氮甚至可能在工件表面形成残余拉应力。这对渗氮零件的疲劳性能有不利的影响。

考虑到以上各因素，工业生产中离子渗氮常用的温度范围一般在 450～600℃之间。选择低温工艺能得到较高的表面硬度，并保持工件的心部强度，但渗层浅且承载能力较差。选择较高温度可以得到厚的渗层，从而零件有较高的承载能力。但这时必须考虑零件的变形、渗层硬度以及心部强度的变化。渗氮时间根据零件的材料、渗氮层深度要求以及渗氮温度而定。可以从几十分钟到几十个小时。总体来讲，离子渗氮选用的时间比气体渗氮要短。

（2）气体成分的影响

离子渗氮一般使用氮气和氢气的混合气体。其中氮气在混合气体中所占的体积百分比称为氮势。离子渗氮也可以用氨气或氨气与氮气的混合气体。氨气可以认为是氮势为 25% 的氮氢混合气体。除氮和氢以外，在渗氮气氛中有时也有少量的碳。它可以是通过外加含碳气体例如甲烷得到，也可以是由于溅射使钢表面的碳进入气氛中。总之，气氛中氮和碳的含量是影响化合物层组织和结构的两个最重要的因素。这一点很容易从 Fe-N 二元（图 9.5-1）以及 Fe-N-C 三元（图 9.6-3）相图来理解。

与气体渗氮相似，在一定的温度和时间条件下，离子渗氮气氛中的氮势有一个临界值。在此临界值以下，钢表面不会形成化合物层，从而实现光亮渗氮。但应注意的是当氮势太低时，将没有足够氮原子形成渗层，渗层的硬度和总厚度会降低。在临界值以上，化合物层的厚度随氮势的增加而增加。然而，当氮氢混合气氛中氮的含量高于一定值时，化合物层的厚度将不再继续增加反而下降。使用 100% 的氮气很难达到渗氮效果。这可能是由于纯氮离子在正常电压条件下不足以产生溅射效应而无法实现“溅射-沉积”模型中的 FeN 沉积所造成的。

氮势和气氛中碳质量分数对化合物层相组成的影响可以根据 Fe-N 或 Fe-C-N 相图确定。随着氮势的增加，渗层表面

氮浓度增加，因此化合物层中 ε 相的比例增加而 γ′相的比例降低。渗氮气氛中碳的存在扩大 ε 相区而缩减 γ′相区，因而碳有利于 ε 相的形成。随着气氛中碳质量分数的增加，化合物层中的 ε 相迅速增多。当碳质量分数达到一个临界值时，化合物层基本上由单相 ε 组成。为了得到 γ′单相化合物层，应使用较低的氮势和贫碳气氛；反之，为了得到单相 ε 或以 ε 为主的化合物层，则应选用较高的氮势并且气氛中应有适量的碳存在。

气体的成分对扩散层的影响相对较弱。在能保证化合物层形成的条件下，氮势在很宽的一个范围内变化都不会对扩散层的组织和性能有比较明显的影响。因为当化合物层形成后，在化合物层和扩散区的界面即建立起相对稳定的氮浓度梯度。此后扩散区厚度的增长主要取决于氮向内部的扩散速度，而与气氛中氮碳的质量分数关系不大。

（3）气体压力的影响

离子渗氮时炉内的工作压力可以在 100 Pa 到 1 000 Pa 之间变化。工业生产中通常选用的压力为 200 ~ 600 Pa。气体压力影响等离子体辉光放电特性，从而对渗层特别是化合物层的组织和结构产生影响。当炉内工作压力很高时，单位体积内气体分子/原子数量增加，虽然碰撞机率增加，但电子和离子的自由程缩短，动能下降，因此不仅气体离化比率下降，而且离子轰击工件表面引起的溅射效应也下降。依据“溅射 - 沉积”理论，将没有足够的铁形成 FeN 沉积，因此化合物层厚度减薄。相反，当炉内工作压力很低时，电子或离子的动能因自由程增大而增加，这使得阴极表面溅射出来铁的自由程也增大，而工件表面附近形成 FeN 以及 FeN 沉积到工件表面的几率降低。离子动能的增加使溅射率增大，新形成的化合物层也很快地被去除。另外，压力低时，因为轰击工件的离子数量减少，为了维持渗氮温度则必须增加工作电压使离子的动能进一步增大。所有这些因素使得低气压时氮向工件表面的总迁移速率下降，而导致化合物层变薄。

由于气体压力影响到氮向工件表面的迁移速率及化合物层的增长速度，因此它对扩散层的厚度也有影响。但这种影响一般只局限在渗氮初期。渗氮时间较长时，气压在一定范围内变化对渗层的深度没有明显影响。因为在化合物层形成后，扩散区和化合物层界面的氮浓度梯度基本上不受气体压力的影响。这时渗层的深度由氮的扩散速度来决定而与工作压力关系不大。这一点和气体成分对扩散区的影响极为相似。

2.4 离子渗氮的特点

离子渗氮和气体渗氮相比有下列优点。

（1）处理速度快

离子渗氮的速度要比气体渗氮快得多。这种差别对短时浅层渗氮尤为明显。其主要原因在于离子渗氮时表面富氮层的形成是通过铁原子的溅射和氮化铁沉积来实现的。即使在工件加温过程中，就已经有富氮的 FeN 与零件表面接触，从而建立起氮向工件内部扩散的浓度梯度。而气体渗氮时工件表面的氮浓度梯度必须在加热到一定温度和保温一定时间后才能建立起来。另外，离子的溅射可以有效地清除钢铁表面的氧化膜或杂质吸附，使钢表面活化，促进了渗氮初期氮的吸收。离子渗氮中的溅射对促进不锈钢及其他表面存在钝化膜的高合金钢的渗氮速度具有更大的作用。

（2）处理温度范围更宽

气体渗氮时氨的裂解必须在一定的温度以上才能实现。处理温度太低，就无法产生渗氮所需的活性氮原子；处理温度太高，氨裂解速度增大，大量的氨分解成形成惰性的氮分子，同样降低炉气的渗氮能力。因此气体渗氮的最佳处理温度在 480 ~ 570℃之间。而在离子渗氮过程中，氮的活化由外加电场控制，与处理温度关系不大，所以离子渗氮可以在很宽的温度范围内进行。高温渗氮对于加快渗氮速度和对一些特殊材料的渗氮非常重要。例如钛合金在 500℃以下很难产生渗氮效果。用离子渗氮技术可以使渗氮温度提高到 700 ~ 950℃从而大幅度提高钛合金的表面硬度和耐磨性。低温渗氮可以减少工件变形，保证零件的心部强度，并有可能获得传统渗氮技术难以得到的组织和性能。近年来发展并得到越来越多应用的不锈钢低温等离子渗碳、渗氮技术更体现了等离子技术的优点，这将在其他的章节介绍。

（3）节能、省气、无污染

直流辉光离子渗氮通过离子的动能向热能的转化直接加热工件，电能利用率高。离子渗氮和其他的等离子化学热处理一样都是在真空低压气氛中进行的，耗气量和废气排放量都非常低，不会有环境污染问题。表 9.9-1 比较了离子氮碳共渗和气体氮碳共渗时的气体使用量和排放量。从表 9.9-1 可以看出，等离子体技术的耗气量只是传统气体处理工艺的十分之一，废气排放量仅为气体处理技术的几百分之一到几千分之一。

除了以上优点外，离子渗氮还具有化合物层的成分及厚度可以控制、化合物层有较好的性能、可以很方便的实现局部渗氮、工艺自动化程度高以及工艺重复性好等特点。

表 9.9-1 离子及气体氮碳共渗气体使用及排放量

项 目		等离子	气体
气体使用量	$/m^3 \cdot h^{-1}$	0.6	6.0
碳排放量（通过 CO/CO_2）	$/mg \cdot m^{-3}$	504	137 253
NO_x 体排放量	$/mg \cdot m^{-3}$	1.2	664
残留含碳气体	$/mg \cdot h^{-1}$	302	823 518
残留含氮气体	$/mg \cdot h^{-1}$	0.72	3 984

2.5 离子渗氮技术新进展

离子渗氮技术从 20 世纪 60 年代中期开始在工业生产上应用，并在 80 到 90 年代迅速发展，但是近年来离子渗氮技术的应用势头有所减缓，主要是因为目前广为使用的直流辉光离子渗氮技术存在很多不足之处，主要表现为：

1）直流离子渗氮时的“空心阴极效应”限制了有小孔、间隙和沟槽零件的渗氮。当孔槽的尺寸很小时，等离子体无法进入孔内，因而不能在孔的内壁和底部形成渗氮层。当孔的尺寸在一定范围时，孔内形成电流密度极高的等离子体，使得孔槽内壁过热过烧。只有当孔槽的尺寸大于一定值时，其内壁才能达到正常的渗氮效果。除此之外，空心阴极效应也要求装炉时零件之间要保证留有足够的距离，这使得炉膛利用率受到限制。例如，螺栓、螺钉等一些小尺寸大批量的零件很难经济地用直流等离子技术来处理。

2）直流等离子的“边角效应”造成工件边角部位的表面形貌以及组织结构与其他部位有所差异，产生硬度的不均匀现象。

3）直流等离子加热很难保证温度的均匀性。用等离子体直接加热时，工件的温度不仅取决于等离子的能量，也和工件的表面积及体积有关。在电压、气体成分、气体压力等参数一定的条件下，工件的表面积与体积之比越大，离子轰击输入的能量越大，温度升高较快；相反，工件表面积与体积比小时，则升温较慢。因此，当不同形状、尺寸零件混合装炉时，要做到各件温度一致比较困难。同时，准确测量工件的温度也有一定的困难。

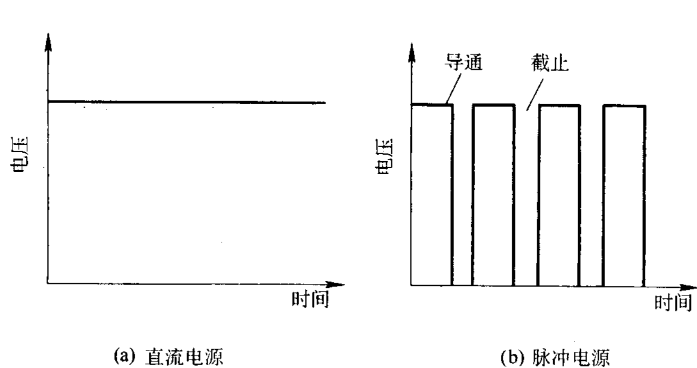
4）工件表面打弧造成等离子不稳定或造成一些高光洁度零件表面的损伤。



为了解决以上这些问题，一些新的离子渗氮技术得到了发展和应用。以下简要介绍新近发展起来的等离子技术化学热处理技术。

(1) 脉冲离子渗氮技术

脉冲离子渗氮和直流离子渗氮设备的构成和工作原理相似。设备也是由炉体、真空系统、供气系统、供电系统和控制系统构成。工件仍然置于阴极，炉壁作为阳极。但是，脉冲离子渗氮时外加电压以很高的频率导通和截止，如图9.9-5所示。脉冲电源的使用可以有效地抑制打弧以及空心阴极效应。



(a) 直流电源　　(b) 脉冲电源

图9.9-5　直流等离子渗氮和脉冲等离子渗氮工作电压和时间的关系

由于外加电压的高频导通与截止，等离子体的总输入功率下降。这时仅靠等离子体直接加热将难以保证工件的温度。因此脉冲离子渗氮一般采用热壁炉，即用外辅助加热提供升温和保温所需的热能，同时也使被处理工件受热均匀。脉冲电源和热壁炉的结合可以减少离子轰击时间，减少空心阴极效应，使小孔、深孔、窄槽等复杂零件的渗氮处理能够实现。

(2) 活性屏离子渗氮技术

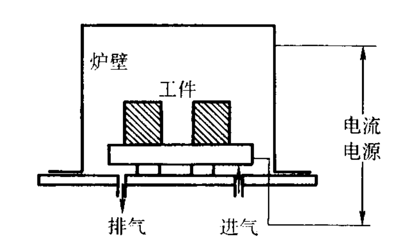
直流离子渗氮缺点产生的原因是：处于阴极的工件本身是等离子系统中的一个必要组成部分。等离子体产生在工件表面附近，其中带正电荷的离子加速轰击工件表面。若等离子的产生能独立于工件之外，则直流离子渗氮的各种缺点可望克服。正是基于这一想法，近年来国外发展了活性屏离子渗氮技术。英文原称为 active screen plasma nitriding，也可译为AS离子渗氮技术，以和目前广为应用的直流（DC）离子渗氮技术相区别。

图9.9-6示意地比较了传统DC离子渗氮和新型AS离子渗氮设备的差异。在普通直流等离子渗氮设备中，工件接阴极炉壁做阳极。而在活性屏离子渗氮设备中，直流电源的阴极接在真空室内的一个铁质网状圆筒上。以网状圆筒作为等离子体系统中的阴极，炉壁依然是阳极。置于圆筒内的炉盘及工件处于浮动电位或承受一个相对较小功率的直流负偏压。当直流电源接通后，炉内的气体被电离，在网状圆筒表面附近产生等离子体。离子轰击圆筒的表面使之加热并通过辐射使工件达到渗氮温度。网罩表面的溅射以及网罩周围空间的等离子体向工件表面提供渗氮所需的活性粒子。当这些活性粒子和工件表面接触时，氮原子向工件内部扩散，形成渗氮层。

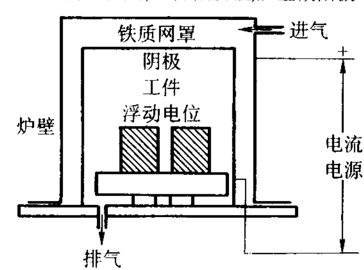
研究结果表明，活性屏离子渗氮技术可以达到和直流离子渗氮相似的硬化效果。由于在活性屏离子渗氮处理过程中，离子主要是轰击圆筒，而不是直接轰击工件，直流渗氮技术中所存在的问题得到很好的解决。

(3) 全方位离子注入（PI³）渗氮技术

全方位等离子注入技术，英文原称“plasma immersion ion implantation (PI³)”或“plasma source ion implantation (PSII)”，是为了克服传统离子束离子注入技术对三维物体很难得到均匀的注入层这一缺点而发展起来的。近期的研究结果表明除了实现工程零件的均匀离子注入这一主要功能外，PI³ 技术也可以用来进行渗氮处理。尽管其设备成本高，使用范围和规模目前远不如其他离子渗氮技术，但由于PI³ 技术用于渗氮有其他技术无法比拟的优点，近年来用PI³ 技术进行渗氮处理的研究和应用时有报道，这里对PI³ 渗氮技术作一简要介绍。



(a) 直流离子渗氮，工件做阴极，炉壁做阳极



(b) 活性屏离子渗氮，铁制网罩圆筒做阴极，炉壁做阳极，工件处于浮动电位或接较小功率的直流负偏压

图9.9-6　直流（DC）离子渗氮和活性屏（AS）离子渗氮工作原理示意图

PI³ 渗氮是在真空容器中进行的，其工作原理如图9.9-7所示。工作室内充以低压（例如0.1 Pa）的氮气，用射频电源或用加热灯丝在真空室中产生辉光放电使工件处于等离子体的包围之中。当在工件上施加一个高达50 k～100 kV的脉

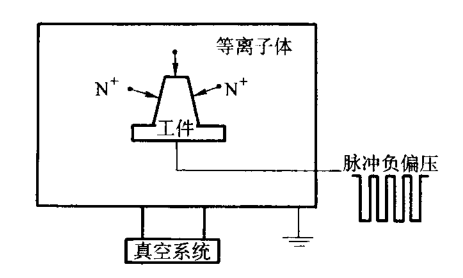


图9.9-7　全方位等离子注入（PI³）设备示意图



冲负电压时，等离子体中的氮离子获得足够高的能量注入到工件表面，在离表面约 0.1 μm 的深度内形成一个富氮层。高能离子的轰击使工件表面温度提高，使注入到表层或吸附于表面的氮原子向工件内部扩散，形成渗氮层。

如前所述，气体渗氮时表面氮浓度梯度的建立以物理吸附为主，普通离子渗氮中是由溅射以及 FeN 的沉积使工件表面富氮。与这些机理不同的是，在 PI^3 技术中，高能量氮原子直接注入到工件表面约为 0.1 μm 薄层内，建立起氮向内部扩散的浓度梯度。在一定的温度下，氮原子继续向零件内部扩散使渗氮层厚度继续增加。因此可以认为 PI^3 渗氮是一种复合处理技术，它涉及了离子注入和扩散处理的两种机制。

由于高能离子注入的结果，PI^3 渗氮处理温度可更低。对 AISIS1（0.5%C-1.2%Cr-0.3%Mo-0.2%V-2.0%W）工具钢的实验结果表明，即使在 200℃的低处理温度下，PI^3 也能使钢的表面硬化，但这时以氮离子注入为主。当处理温度提高到 350℃时，扩散层的厚度显著增加，离子注入区仍保持很高的硬度。非常低的处理温度可以保证工件的尺寸稳定性和表面粗糙度，也不会降低经淬火低温回火的工件的心部强度。从以上这些特点可以看出，PI^3 渗氮处理技术比较适用于一些要求变形小、尺寸稳定性和表面粗糙度低的精密零件的处理。

3　离子氮碳共渗

3.1　离子氮碳共渗的特点

用氮和碳同时渗入金属表面并以渗氮为主、渗碳为辅的化学热处理称氮碳共渗。有两种典型的氮碳共渗工艺，其中铁素体氮碳共渗通常在 570℃左右的含氮和碳的介质中进行。其主要目的是在钢的表面形成一层以ε-Fe_{2-3}(N,C)为主的化合物层和一个以氮为主的扩散层。ε 化合物层使钢的抗擦伤、抗咬合及耐蚀性得到提高。而扩散层使零件的承载能力和疲劳性能提高。奥氏体氮碳共渗在较高的温度约 700℃左右进行，渗层组织由化合物层、富氮碳奥氏体层和扩散层组成。快冷后，奥氏体层转变成马氏体或贝氏体，使工件的承载能力比铁素体氮碳共渗进一步提高。

氮碳共渗可以用于各种合金钢，但更重要的是它可以大幅度地提高普通碳钢零件的磨损、疲劳及腐蚀性能。由于处理温度较高，一般氮碳共渗只需要很短的时间，例如 3～5 h 就可以得到比较深的渗层。相比之下，离子渗氮则要求钢必须含有一定的合金元素才能达到硬化效果，而且处理时间往往长达几十小时。正因为如此，氮碳共渗工艺以其相对较低的处理成本，优异的渗层性能在工业生产中特别是对普通碳钢零件的处理中得到非常广泛的应用。早期的氮碳共渗采用盐浴技术，出于对环境污染的考虑，盐浴处理已被逐渐淘汰，取而代之的是气体氮碳共渗。

等离子体技术的诸多优点特别是在进一步减少污染、改善环境方面的作用，使得工业界对离子氮碳共渗技术一直有很大的兴趣。离子氮碳共渗和离子渗氮的工作原理相同。两种工艺可以使用同一设备。但是为了达到氮碳共渗的效果，需要在渗氮气氛即氮氢混合气体中再加入甲烷、丙烷、一氧化碳或二氧化碳等含碳的气体。氮氢碳的混合气体在外加电场的作用下电离而产生活性的氮和碳原子。在处理温度下，氮碳原子同时渗入零件表面形成氮碳共渗层。

和气体氮碳共渗一样，离子氮碳共渗也是希望在钢的表面得到一个有一定厚度的单相 ε 或以 ε 为主的化合物层以提高钢的抗咬合、抗擦伤和抗腐蚀性能。但实际上，现阶段大多数离子氮碳共渗工艺很容易形成脆性相对较大的 ε + γ′或 ε + Fe_3C 双相化合物层。只有在特定的条件下，才能获得所希望的单相 ε 组织。

由于工艺难度比较大，离子氮碳共渗技术的发展比较缓慢，在工业上的应用远落后于离子渗氮技术。以下就离子氮碳共渗化合物层各种组织的形成条件，以及气体成分和冷却速度对化合物层组织结构的影响作一简介。将会看到，气体成分和冷却速度是决定离子氮碳共渗层组织和性能的两个至关重要的因素。

3.2　气体成分对化合物层组织结构的影响

离子氮碳共渗气氛中至少含有三种元素，包括氮、氢和碳。它们分别来自氮气、氢气和含碳气体例如甲烷、丙烷、一氧化碳或二氧化碳等。氮是形成化合物层的必要元素，当气氛中氮含量较低时，化合物层由 γ′ + ε 组成，而 γ′的含量较高。随气氛中氮质量分数的增加，γ′的比例逐渐降低而 ε 相含量增加。为得到单相 ε 化合物层，氮碳共渗混合气体中的氮气要求有比较高的质量分数，其体积百分比可以达到 80%～90%。

氢并非是化合物层形成元素。但是，当混合气体中氢气的比例太低，例如小于 10%时，将难以形成化合物层。这可能是由于氢离子质量小，在电场作用下很容易获得较大的动能：一方面高动能的氢离子和氮碳气体分子碰撞加速了活性氮碳原子的产生，另一方面高动能的氢离子轰击工件表面，使表面的铁原子被溅射出来和等离子气氛中的氮碳原子反应从而实现气氛中氮碳原子向工件表面的转移。当氢气比例太低时，活性氮碳原子的产生以及铁的溅射减弱，从而化合物层难以形成。一般离子碳氮共渗气氛中的氢气约在 10%～20%范围内变化。

碳是氮碳共渗时形成化合物层的必要元素。混合气体中加入含碳气体抑制了 γ′相的形成并促进了 ε 相的形成。尽管加入量很小，其体积百分比有时可少到 1%以下，但是含碳气体的加入对化合物层的相结构有非常重要的的影响。业已证明各种不同含碳气体包括甲烷、丙烷、一氧化碳、二氧化碳对离子氮碳共渗化合物层相结构的影响有一个普遍的规律，即：气氛中碳质量分数很低时，化合物层由双相ε-Fe_{2-3}(N,C)和 γ′-Fe_4(N,C)组成。随含碳气体比例的增加，ε 相含量相应增多。当含碳气体增加到一个临界值时，化合物层基本上由单相 ε 组成；当含碳气体比例超过此临界值时，将形成渗碳体（Fe_3C），化合物层由双相 ε + Fe_3C 组成；进一步增加含碳气体比例时，Fe_3C 量增多而 ε 相数量逐渐减少直到完全消失，最终化合物层仅由一层很薄的 Fe_3C 构成。少量 Fe_3C 和 ε 共存能提高渗层的耐磨性，但 Fe_3C 质量分数增多时，渗层的脆性增大。

碳的临界值受气体种类、处理温度、处理时间、工作压力、工件材料成分等多种因素影响。形成双相 γ′ + ε 或 ε + Fe_3C 化合物层的气氛内碳浓度可以在一个很宽的范围内变化，而要形成单相 ε 化合物层碳浓度必须控制在临界值附近非常窄的范围内。对多种材料特别是最适用于氮碳共渗的普通碳钢而言，形成单相 ε 化合物层的难度很大，最多只能形成以 ε 相为主的化合物层。以下是控制表面化合物层组成的几个例子，供应用时参考。

1）以 CO_2 作为载碳气体，使用 90%N_2 + 10%H_2 的混合气体在 570℃下离子氮碳共渗结果表明：加入0.5%CO_2 可限制 γ′相在 En40B（0.3%C-3.0%Cr-0.5%Mo）钢表面的形成，但是 Fe_3C 的形成无法避免。当 CO_2 低于 0.5%时，化合物层的组织由 γ′ + ε 组成；而当 CO_2 超过 0.5%时，化合物层由 ε + Fe_3C 组成。

2）用 CO 作为载碳气体在 570℃进行离子氮碳共渗。氮气比例在 50%～80%之间，而 CO 的比例在 1%～15%之间



时都无法在普碳钢（0.47%C）或 En40B 钢表面形成单一 ε 相。CO 比例在临界值（15%）以下，化合物层由 ε + γ′组成；CO 比例在临界值（15%）以上时，化合物层由 ε + Fe_3C 组成。

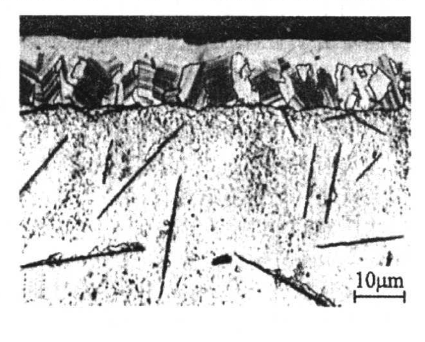
3）用甲烷（CH_4）作为载碳气体在 570℃离子氮碳共渗。不管气体成分怎样变化都无法在普碳钢上得到单相 ε 化合物层。但当气体成分为 80% N_2 + 19% H_2 + 1% CH_4 这一特定值时，确实可以在 En40B 钢的表面得到单相的 ε 化合物层。CH_4 低于 1%，化合物层由 γ′ + ε 组成，而 CH_4 高于 1% 时，化合物层 ε + Fe_3C 由组成。

化合物层的厚度随气氛中的碳质量分数增加而增加，达到一个临界值以后，厚度随碳质量分数的增加而降低。这是因为当碳质量分数很高时，表面形成渗碳体阻止氮的扩散导致化合物层的形成受到抑制。

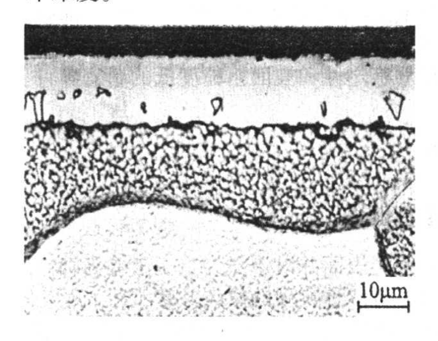
3.3　冷却速度对化合物层组织结构的影响

以上讨论的气体成分对渗层组织结构的影响都是对离子氮碳共渗后炉冷到室温而言的。当冷却速度加快时，化合物层的组织将显著不同。其主要原因是，由于氮碳溶解度在炉冷到室温的过程中发生了变化，部分 ε 相分解转化形成 γ′相或析出 Fe_3C。如果冷却速度加快，这些转变可以被抑制，使在高温形成的 ε 相得以保留。图 9.9-8 是纯铁 570℃/3 h 在 N_2 + H_2 + CO 混合气体中离子氮碳共渗后的组织。X 射线衍射证明，炉冷得到的化合物层由 ε + γ′组成，而油淬后的组织为单一的 ε 相。

对不同的温度、时间、压力和气体配比试验结果都表明：快冷可以使化合物层中 ε 相的比例增加。图 9.9-9 比较了纯铁在 60% N_2 + 25% H_2 + 15% CO 气氛中不同温度下离子氮碳共渗 3 h 后炉冷和油冷到室温时化合物层中 ε 相的百分比。可以看出，处理温度较低时，冷却速度对化合物层的成分影响不大。当处理温度达到 570℃时，也就是正常铁素体离子氮碳共渗的温度时，快冷可以得到 100% 的 ε 相。炉冷后的化合物层由大约 60% 的 ε 和 40% 的 γ′组成。虽然快冷能增加化合物层中 ε 相的相对比例，但对普通碳钢和低合金钢的实验结果表明，得到性能优异的单相 ε 化合物层仍有技术难度。



(a) 炉冷



(b) 油冷

图 9.9-8　纯铁 570℃/3 h 在 N_2 + H_2 + CO 气氛中氮碳共渗后炉冷和油冷到室温后的组织

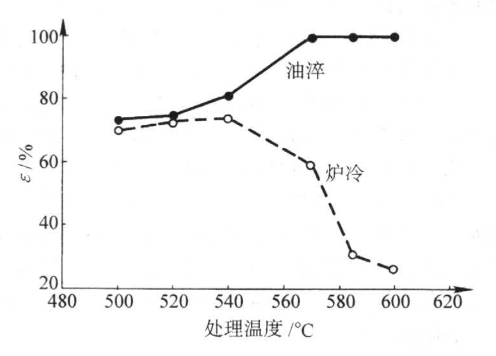


图 9.9-9　纯铁在 60% N_2 + 25% H_2 + 15% CO 气氛中不同温度离子氮碳共渗 3 h 炉冷和油冷到室温后化合物层中 ε 相的百分比

新近的研究使用了“两段离子氮碳共渗”工艺。该工艺把整个处理过程分为两个阶段，在不同的阶段选用不同的气体成分和其他工艺参数。结果表明，“两段离子氮碳共渗”以及随后的快冷处理不仅可以在纯铁表面，而且还可以在低合金钢以及普通碳钢表面形成一层较厚的性能优异的单相 ε 化合物层。这也可能是离子氮碳共渗技术的一个新的发展方向。

4　离子渗碳

4.1　离子渗碳的原理及设备

离子渗碳和离子渗氮的工作原理相似。在低压含碳气氛中，以工件作为阴极，以炉体作为阳极。当在两极之间施加一直流电压时，工件周围的空间产生辉光放电并使渗碳气体，例如甲烷、丙烷等裂解形成活性碳原子。在一定的温度下，碳原子向工件内部扩散形成渗碳层。

碳离子的轰击同样也可以用来加热工件。对于离子渗氮、铁素体氮碳共渗这样的低温处理工艺，等离子直接加热就能得到足够的热能。而对于离子渗碳来说，渗碳温度高达 900℃以上，单纯用直流辉光放电加热工件需要很大的电压和电流，其工作点接近起弧电压（图 9.9-2*F* 点），处理过程的辉光放电及易转化为弧光放电使等离子的稳定性难以保证。因此工业用离子渗碳设备除了等离子体系统外，一般还配有辅助电阻加热系统以降低等离子的工作电压，减少打弧的可能性。辅助加热系统能提供工件升温和保温所需的热能，而等离子体系统产生渗碳所需的活性碳原子。

为了工艺的连续性，离子渗碳设备还同时设有真空淬火机构，使得渗碳后的工件可直接在真空条件下淬火。从工件的加热直到渗碳后的淬火处理，在同一设备内进行，保证了工件的表面质量。

4.2　离子渗碳层的组织和性能

离子渗碳后的组织和普通气体渗碳的组织一样。低碳钢渗碳炉冷到室温后，由表面向心部的组织依次为过共析层（0.9% ~ 1.2% C）、共析层（0.7% ~ 0.9% C）、亚共析层（<0.7%）和心部组织。淬火冷却后渗层内转变成高碳马氏体并含有一定量的残留奥氏体，其中马氏体中的碳质量分数随深度增加而降低。心部组织取决于淬火速度和钢的淬透性，可能是低碳马氏体，也可能是贝氏体、托氏体或索氏体。低碳钢经渗碳淬火后，表层的高碳马氏体使工件的表面硬度和耐磨性大幅度提高，心部的低碳马氏体使工件整体有



足够的韧性。由于表面强化及残余压应力的作用，离子渗碳同样可以显著提高工件的弯曲疲劳强度。

在常压气体渗碳时，表面晶界氧化层的厚度通常可以达到几十微米，而离子渗碳是在真空低压气氛中进行，表面晶界氧化倾向非常低。所以，在渗层深度和表面碳浓度相同的条件下，离子渗碳工件的力学性能特别是疲劳性能优于气体渗碳。

4.3　离子渗碳的特点

离子渗碳具有与其他离子化学热处理技术相同的优点，包括低气耗、低能耗、无环境污染、工艺重复性好、渗速快、渗层组织容易控制等。但是在缩短工艺周期和保证渗层质量这两方面，离子化学热处理技术的优点在渗碳过程中体现得更为显著。这可以从离子渗碳的工作原理、离子渗碳过程中活性碳原子的产生、碳原子向工件表面的迁移方式以及它们对扩散的影响加以理解。

（1）离子渗碳活性碳原子的产生

离子渗碳和气体渗碳一样可以用甲烷、丙烷、一氧化碳等作为载碳气体，并混以氢气或氩气作为稀释气体。载碳气体分解形成渗层所需的活性碳原子。在离子渗碳过程中，载碳气体的分解在外加电场的作用下进行。高速定向运动的离子和电子与气体分子碰撞时，含碳气体分子直接分解形成活性碳原子。以甲烷为例，其反应式为：

$$e \xrightarrow{\text{碰撞}} CH_4 \xrightarrow{\text{裂解}} [C] + 2H_2$$

相比之下，在气体或真空渗碳过程中，活性碳原子由含碳气体分子的热裂解而产生。这个过程必须在一定的温度以上，而且一般需要好几步才能完成。例如 CH_4 的裂解需要经过以下几个反应：

1）CH_4（气）→CH_4（吸附）

2）CH_4（吸附）→CH_3（吸附）+H（吸附）

3）CH_3（吸附）→CH_2（吸附）+H（吸附）

4）CH_2（吸附）→CH（吸附）+H（吸附）

5）CH（吸附）→C（溶解）

当压力小于 5 000 Pa 时，以上热裂解反应只有在 1 050℃ 以上才有可能发生。

图 9.9-10 给出了 16CrMn（0.15%C-1.0%Cr-1.0%Mn）钢在 200 Pa 甲烷气体中 900℃渗碳 15 min 后的碳浓度分布曲线。可以看出，在没有等离子的条件下（相当于真空渗碳），由于甲烷不会热分解因而没有形成渗层，相反，脱碳使钢表面的碳浓度下降。在等离子体中，渗层深度和渗层内的碳质量分数显著增加，而且随着等离子体电流密度的增加渗层深度特别是渗层内的碳质量分数进一步增加。

不同的反应机理及热力学条件使离子渗碳时活性碳原子产生的速度比常压气体及真空渗碳快得多。因此，离子渗碳可以使工件表面在很短的时间内达到饱和，从而建立起碳向工件内部扩散的浓度梯度。

（2）碳向工件表面的迁移

真空或气体渗碳时的气体作无规则运动。只有当气体分子同工件表面相遇时，才能产生渗碳所需的化学反应。而在离子渗碳时，碳离子在电场的作用下加速向处于阴极的工件表面定向运动，进而被工件表面吸收并向内部扩散。碳及氢离子的轰击也可以清除工件表面的钝化膜，使表面的活性提

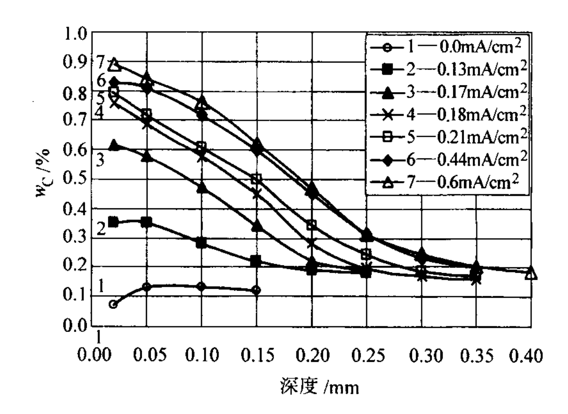


图 9.9-10　等离子电流密度对 16MnCr 钢渗碳层碳浓度分布的影响
（渗碳温度—900℃；工作压力—200 Pa；气体—甲烷；时间—5 min）

高。碳离子的加速定向运动及溅射所产生的表面活化效应加速了粒子渗碳时活性碳原子向工件表面的迁移速度以及碳原子在工件表面的反应速度。

（3）碳原子的扩散

渗碳速度主要取决表面碳浓度梯度和处理温度两个因素。由于离子渗碳是在真空无氧化条件下进行，其处理温度可以比气体渗碳高。这一方面提高了碳在钢中的扩散速度，另一方面温度高时奥氏体的溶碳量大，从而可以在工件表面建立起高的碳浓度梯度。例如，将渗碳温度从 900℃提高到 1 040℃，碳在奥氏体中溶解度可以从 1.2%提高到 1.6%。高的碳浓度梯度加快了碳在钢中的扩散速度。

即使处理温度相同，由于离子渗碳时碳原子的活性大，在很短的时间内工件表面的碳浓度就可达到饱和。因此扩散在处理的早期就已开始，这同样可以加快渗碳速度。

离子渗碳加速了活性碳原子的产生、碳原子向工件表面的迁移以及碳原子扩散。这三个因素的综合作用使得离子渗碳比气体渗碳速度快。达到相同渗层深度离子渗碳所需的时间是气体渗碳所需时间的 1/2 到 2/3。和两段气体渗碳工艺相比，在 900～950℃温度范围内达到 0.5 到 2.0 mm 的渗层深度，离子渗碳周期可以缩短 10%，对于浅层渗碳，渗碳周期可以缩短 50%。

当然，离子渗碳也有等离子处理技术的一些共同缺点。例如，空心阴极效应，零件和炉盘接触处不能形成渗层；离子渗碳时表面碳浓度高，较易形成渗碳体层；真空作业，离子渗碳淬火介质的选择也受到一定限制，淬火介质或其挥发物进入离子渗氮工作室时，会影响等离子的产生及其稳定性；另外气体渗碳可以实现流水线作业，渗碳、淬火、回火可以很方便的在一条生产线上实现，而离子渗碳目前还比较难以实现规模化生产。

尽管如此，由于在渗碳工艺的应用范围以及处理零件的吨位上远比其他化学热处理大得多。从节能、节气、减少环境污染，以及缩短工艺周期的角度出发，等离子化学热处理技术在渗碳领域的发展尚有巨大的潜力以待开发。

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
罗家明（装甲兵工程学院）
李晨曦（装甲兵工程学院）
李小英（装甲兵工程学院）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）

第 10 章　有色金属和不锈钢的化学热处理

随着科学技术的发展以及可持续发展的要求，有色金属（特别是铝合金和钛合金）在工程上的应用日趋广泛。例如，轻有色金属铝合金及镁合金在汽车工业应用逐年增加，以降低车辆的自重、油耗及对环境的影响。钛合金在赛车发动机内的成功应用展现了钛合金在其他高性能汽车应用的诱人前景。目前，世界上几大汽车制造业巨头（如丰田、奔驰、宝马及通用公司）正在开发钛合金发动机运动部件（如气阀、连杆、气阀弹簧及弹簧座）以进一步提高高性能轿车的舒适性、降低油耗及有毒废气的排放。奥氏体不锈钢极好的耐腐蚀性能及优良的生物相容性，使得它们广泛应用于化学、食品、纺织、发电、煤矿及石油勘探等工业部门以及用来制造医用植入物和手术器械。

但是绝大多数有色金属（如铝合金和钛合金）和奥氏体不锈钢的硬度低，摩擦学性能很差，易咬合，因此未经适当表面处理的这些材料一般不能用作承载的摩擦副零件。由于这些材料不能通过淬火形成硬的马氏体，从而不能通过感应加热淬火来有效地形成表面硬化层。因此，基于热扩散的各种化学热处理显得更为重要；同时，这些材料很活泼，表面的氧化物膜会阻碍其他元素的渗入。

显然能否开发出低成本、高性能及低或无环境影响的先进表面工程技术将是制约这些材料更广泛应用的关键。

目前，有色金属和不锈钢的表面处理的信息散见于各种不同的文献中，尚无专著或手册专门介绍。本章主要介绍有色金属（钛、铝及铜合金）及奥氏体不锈钢化学热处理的发展、应用及将来的发展方向。

1　钛合金化学热处理

由于极高的比强度、非常好的耐蚀性及优异的生物相容性，钛合金在很多领域得到了重要的应用。但是钛合金的摩擦学性能很差，主要表现为高而不稳定的摩擦因数、很强的黏着转移倾向和低的抗咬合性能。因此，50 年前当钛合金刚进入工业应用阶段时就有人开始钛合金表面处理的研究，但进展缓慢。近年来，钛合金在非航空领域的应用越来越多，因此在过去 10 年间钛合金的表面处理已成为表面工程研究中最活跃的领域之一。一些新颖的表面工程技术已逐步发展成熟并开始获得工业应用。

1.1　渗氮处理

从钛-氮相图可知，钛-氮系统中有四个平衡相：α-Ti（固溶体）、β-Ti（固溶体）、ε-Ti_2N（化合物）和 δ-TiN（化合物）。氮在 α-Ti 中的最大固溶度可达 12.7%，因此可产生显著的固溶强化效果（图 9.10-1）。当氮进一步渗入并超过 12.7%时会形成硬度高达 1 500HV 的 Ti_2N。当氮含量更高时则会形成硬度更高的（≈2 500HV）TiN。

钛合金的渗氮可在多种含氮介质中进行，如盐浴渗氮、气体渗氮及等离子渗氮。

（1）盐浴渗氮

盐浴渗氮发展于 20 世纪 60 ~ 70 年代，其中较为典型的一种是 Tiduran 工艺。该工艺使用氰化钠和氰化钾混合盐浴于 805℃左右进行 2 h 处理。处理过程中氮、碳以及非常少量的氧扩散进入钛合金表面，形成厚度为 50 μm 左右的间隙原子固溶强化的扩散层，表面硬度可达 750 ~ 800HV。由于盐浴与钛的反应，钛表面会失去约 10 μm 的材料并呈黑色。

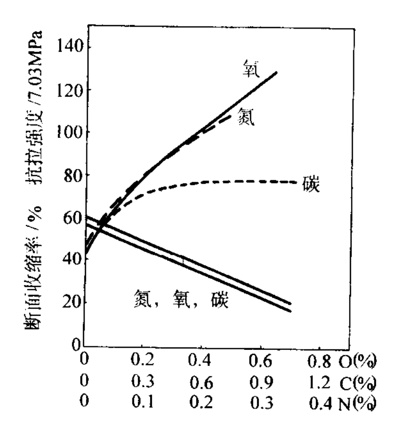


图 9.10-1　间隙原子（氮，氧）的强化效果

Tiduran 工艺已成功地用于一些钛合金工件，主要包括：用于赛车发动机的曲轴、凸轮轴、气阀、航空发动机零件及飞行控制用阀门；生物医学用钛合金植入件等。该工艺的不足之处是所用盐浴含有剧毒成分，给生产安全及环境带来问题。

（2）气体渗氮

钛合金气体渗氮一般在一个大气压下的氨气或氮气中进行。为了克服表面氧化物的阻碍以得到必需的氮扩散速度，气体渗氮的温度较高，一般在 800 ~ 1 000℃范围内。这会造成较大的处理变形并明显降低处理工件的疲劳强度（减少 20% ~ 35%）。近年来发展起来的高压渗氮以高压氮气（1.2 MPa）作渗氮介质，不仅可以增加氮的渗入速度，同时还可以处理工件上很窄的部位及深孔或不通孔。但是，高压渗氮后要在 300 ~ 400℃，压力为 1 000 ~ 200 Pa 条件下进行真空脱氢处理以防止潜在的氮脆。最近还有研究者用热等静压（HIP）办法进行高压渗氮处理加快渗速。高压渗氮已成功地对钛合金手术器械、表壳、精密零件、高尔夫球头和赛车等零件进行了处理。

（3）等离子体渗氮

在前面第 9 章介绍的等离子体渗氮技术也可以应用于钛合金的表面处理。与钢的渗氮相似，通入炉中的含氮气体（如氨气、氮气/氢气混合气等）分解并电离成氮离子，并在电场作用下轰击工件表面。粒子轰击而形成的溅射可以有效地去除钛合金表面的氧化物膜，使表面活化。同时，粒子轰击也会在表面形成晶体缺陷（如空位、位错等）。上述两个因素的作用促进了氮在表面的吸收，从而加快了渗氮速度。因此，钛合金离子渗氮时的温度比气体渗氮的要低，一般在 700 ~ 900℃之间。

典型的 Ti6Al4V 合金离子渗氮组织如图 9.10-2 所示。处理层由表面的 TiN 薄层（2.5 μm）、较厚的 Ti_2N 亚表层（10 μm）及氮的扩散层（10 ~ 15 μm）组成。处理所用气体成分、压力、时间和温度直接影响离子渗氮层的组织和性能。钛合金的离子渗氮可以用氮气、氨气、氮气-氢气或氮气-氩气混合气体作为供氮气体来形成氮离子。处理时的工作压力一般来说在 10^2 ~ 10^3 Pa（1 ~ 10 mbar）范围内。近期的研究表明，使用氮气-氢气混合气体时表面 TiN 层形成速度最快，氮气-氩气混合气体次之，纯氮气最慢。因此，使用氮气-氢气混合气体可促进 TiN 的形成而使化合物层中的 TiN 比例增加。一般来说，化合物层中 TiN 的比例随氢质量分数的增加而增加，最佳的氮气-氢气比例为在 1:3 和 1:4 之



间。气体中一定量的氢可以加快渗层形成速度可能和下列因素有关：①氢对氮分子分解具有催化作用；②氢可增强溅射率及将表面氧化物还原而加快钛表面的活化。当氮气-氩气混合气体中氩气的比例大于 10%时，化合物层中 TiN 比例不再随氩气含量的增加而增加。

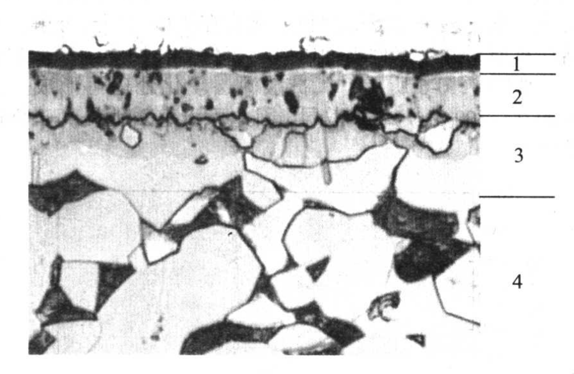


图 9.10-2　典型的 Ti6Al4V 合金离子渗氮截面组织

1—TiN；2—Ti_2N；3—α-层；4—基体

Ti_2N 层和扩散层的厚度与气体成分关系不大，主要取决与处理温度和时间。表面氮化物及扩散层厚度按照抛物线规律随处理的时间增加而增加，因此，钛合金的离子渗氮是一个扩散控制的过程。

钛合金离子渗氮后在表面形成的金黄色的 TiN 很硬（1 100～2 500HV），很稳定，最高使用温度可达 480℃左右。当接触应力不是很高时，离子渗氮可以明显地降低摩擦因数（0.1～0.25）和提高耐磨性。经离子渗氮的钛合金具有与未处理材料相同的优异抗腐蚀性能。由于表面处理层较薄，在接触应力较高时易压破。离子渗氮并不能提高钛合金抗液冲中固体粒子的冲蚀性能。离子渗氮（特别是较高温度、较长时间）会使表面粗糙化（表 9.10-1）并降低疲劳极限（10%～20%）。研究表面，疲劳寿命降低的主要原因是表面脆性氮化物的形成以及处理温度（>700℃）对基体性能的不利影响。通过降低离子渗氮的工作压力可以在很大程度上解决上述问题。

表 9.10-1　离子渗氮条件对表面粗糙度的影响很大（300 Pa NH_3）

离子渗氮条件	表面粗糙度/μm
未处理	0.03
700℃，20 h	0.09
850℃，20 h	0.26
850℃，60 h	0.35
950℃，20 h	0.47

近年的研究发现，离子渗氮时气体电离的程度及离子能量随工作压力降低而升高。在有辅助加热系统条件下，降低工作压力至 0.12 Pa 并增加工作电压会显著加速渗氮过程。例如 480℃低压离子渗氮时化合物的生长速度要比 800℃常规离子渗氮高。

离子渗氮已成功地对各类钛合金进行处理，包括 α 合金、α+β 合金（如 Ti6Al4V）及 β 合金（如 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr）。钛合金的离子渗氮已进入工业应用阶段，主要用来处理钛合金赛车及赛车发动机零件（如气阀、连杆、转向器齿条、小齿轮等），海洋及化工厂使用的球形阀门以及海洋石油平台 4 m 长的液压柱。人造关节是另一个很有前途的应用，一般处理后必须抛光（表 9.10-1）。

1.2　渗氧处理

从图 9.10-1 可知，氧也具有明显的固溶强化效果。由钛-氧相图可知，氧在钛中极限固溶度可达 13%。同时，氧在钛中的扩散系数要比氮高一个多数量级。因此，渗氧的硬化效果应该比渗氮显著。当钛中的氧质量分数超过其极限固溶度时会形成一系列钛的氧化物。特别是在高氧下所形成的 TiO_2 氧化物具有很好的摩擦学性能、高的耐腐蚀性及优异的生物相容性。因此，渗氧处理或称为（可控）氧化处理可用来显著提高钛及其合金的摩擦学性能、承载能力、耐腐蚀性及生物相容性。专家们预测氧化处理的前景可能比渗氮处理更好。

然而，虽然氧化的硬化效果在 20 世纪 50 年代已被观察到，但随后的研究发现要达到明显的硬化效果，处理表面往往由于氧化物层的剥落而损坏。从 20 世纪 90 年代开始，一些基于空气或含氧气体的热氧化处理工艺陆续出现。例如，在空气中对 Ti22V4Al 钛合金进行 850℃/3 h 氧化处理，然后除去表面松散且脆的氧化物层。此方法已用来提高用于赛车发动机的 Ti22V4Al 钛合金气门弹簧座的耐磨性。随后 Dong 等在英国伯明翰大学进行了系统的研究，开发出了一系列可控热氧化的专利技术，并已成功应用于批量工业生产。

根据处理的过程及所形成的表面层结构特征和厚度，可以将钛合金渗氧处理分成两大类：氧化处理和氧扩散处理。

（1）氧化处理

可控热氧化（thermal oxidation，TO）处理在含氧气氛中进行，处理温度一般在 550～700℃之间进行，处理时间取决于硬化层厚度及层与基体结合强度的要求。一般来说，处理温度越高或氧分压越高，处理层与基体结合强度则越差。典型的断口组织，如图 9.10-3 所示。

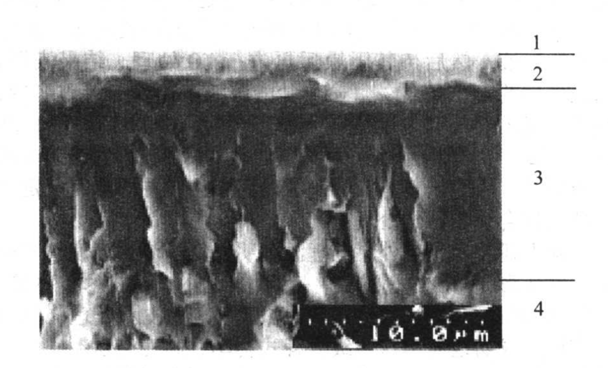


图 9.10-3　典型的 Ti6Al4V 合金可控热氧化处理层断口组织

1—表面；2—TiO_2；3—α-层；4—基体

图 9.10-4 比较了未处理的，TO 处理的 Ti6Al4V 以及硬化钢的耐磨性能。可以看出经 TO 处理的钛合金的耐磨性要优于硬化的钢。同时，摩擦因数从 0.5～0.6 降到 0.2～0.3（无润滑）或 0.1 左右（油润滑）。其主要原因是 TiO_2 本身的良好的耐磨性能以及对润滑油的很好的湿润性。试验结果还表明 Ti6Al4V 钛合金可控热氧化处理后的承载能力要比离子渗氮、硬铬镀层和 PVD TiN 高得多。剑桥大学的 Hunchings 评价了几种钛合金表面处理层在有油润滑条件下的抗咬合性能，发现可控热氧化处理的抗咬合性能最高（图 9.10-5）。

Shi 等还研究了该技术应用于钛合金人造关节的可能性。结果表明当钛合金表面经适当的 TO 处理后，可以将与之对磨的超高分子聚乙烯（UHMWPE）的磨损量减少两个数量级以上 。

TO 处理不仅可以提高钛合金的耐磨性，而且可以显著提高其耐腐蚀性。在沸腾的 10%（体积分数）盐酸溶液中浸泡试验显示，经 TO 处理的工业纯钛（CPTi）的腐蚀速率几

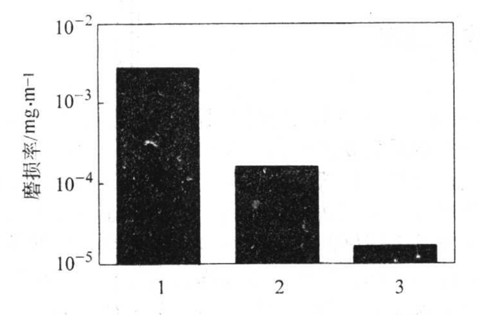


图 9.10-4　TO 处理的 Ti6Al4V 及钢对磨件的耐磨性

1—未处理的 Ti6Al4V；2—硬化的钢对磨件；3—TO 处理的 Ti6Al4V

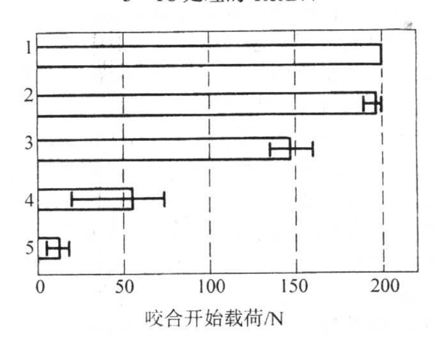


图 9.10-5　经各种表面处理后的 Ti6Al4V 抗咬合性能比较

1—TO；2—PVD DLC；3—EB PVD TiN；4—AE PVD TiN；5—未处理

乎为零，而未经处理的 CPTi 及耐蚀钛合金 Ti-0.5Pd 的腐蚀速率则依次为 4.14 mg/（cm^2·h）和 1.75 mg /（cm^2·h）。可以用一种特殊的 TO 处理或称为 PTO 工艺进一步提高 CPTi 在更浓的热盐酸中的耐蚀性。PTO 处理时先在工件表面涂一薄层含钯的溶液，然后待其干燥后再进行 TO 处理。结果表明，未经处理的 CPTi 在20%（vol）盐酸溶液沸腾前即严重腐蚀，离子渗氮的 CPTi 经 3 h 浸泡后出现严重腐蚀；TO 处理的 CP-Ti 则在 20 h 后开始腐蚀；而 PTO 处理的 CPTi 在浸泡 50 h 后仍未腐蚀。因此该工艺可用于与热酸相接触并要求有一定耐磨性的钛合金零件的处理。

除上述技术优点外，处理温度明显低于渗氮温度，不引起工件变形是 TO 处理的另一优点。此外，该技术成本低、无任何污染是 TO 处理的又一优点。经这些技术处理的钛合金零件已成功地应用在一级方程式赛车、高性能运动车的发动机及一般轿车上。经处理的工业纯钛制蝶形阀门已在北海油田成功使用约十年。这种处理也可望应用于许多医用钛合金植入物及器械。

近来有一些研究者探讨了钛合金等离子氧化或氧－氮化处理的可能性。Bacci 等比较了 Ti6Al4V 钛合金经离子渗氮 [900℃/8 h，20%N_2（体积分数）＋80%H_2（体积分数）]、离子渗氧（900℃/2 h，空气）和热氧化（900℃/2 h，空气）后的硬度和耐磨性。结果发现在较高载荷下，离子渗氧和热氧化的硬度和耐磨性比经离子渗氮的高得多。离子渗氮层和热氧化层的硬度和耐磨性基本相同，但是，离子渗氧会造成设备较严重的氧化。因此，与热氧化相比，离子渗氧并没有明显的优点。

（2）氧扩散处理

上面所介绍的可控热氧化处理可有效地提高钛合金的摩擦学性能、耐腐蚀性及生物相容性。同时，其承载能力也比 PVD TiN 或 DLC、硬铬镀层和离子渗氮的高。但是，由于上述热氧化处理层只有 15～45 μm，不能满足承载能力要求很高的钛合金工件（如钛合金齿轮）的要求。近来，Dong 等发展一种新颖的氧扩散深层硬化处理（oxygen boost diffusion deep-case hardening）技术。这是一个两阶段的复合处理：①钛合金先在 700～900℃范围内在含氧气氛中进行短时间热氧化处理以获得尽量厚但与基体结合良好的 TiO_2 氧化物；②将预处理的工件移到真空炉内在 700～900℃范围内进行氧扩散处理。预处理中形成的棕色氧化物在扩散处理时分解、析出活性氧原子并被工件表面吸收，工件表面回复到原来的银灰色。如图 9.10-6 所示，氧扩散深层硬化处理可形成一个较深的（≈300 μm）氧扩散层，因此可以有效地提高工件的承载能力。

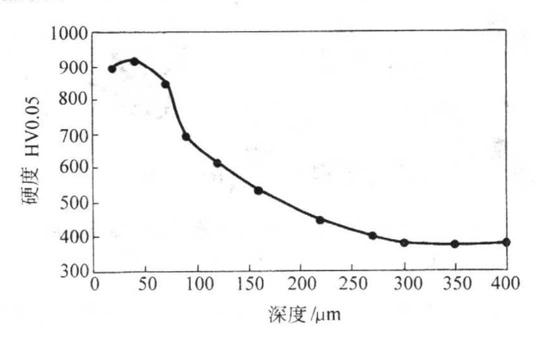


图 9.10-6　氧扩散处理的 Ti6Al4V 硬化效果

但是，在滑动条件下，氧扩散处理形成的深硬化层的抗黏着磨损和抗咬合的能力并没有得到有效的提高。这是因为氧扩散所形成的硬化层的化学特性并没有很大改变。但是，如果在氧扩散处理所形成的硬化层上再沉积一层低摩擦、高耐磨性的 PVD 涂层（如 DLC 或其他硬陶瓷涂层）或通过热氧化处理形成一层 TiO_2，则可以形成摩擦性能优异、承载能力高的钛合金复合处理系统。

1.3　渗碳和渗硼

渗碳和渗硼也可以用来提高钛合金的耐磨性。但是，与氮和氧不同，碳和硼在钛及其合金中的固溶度极小。

钛合金的固态渗碳一般采用碳酸钙粉末进行。处理后在表面一层很硬的 TiC 层。渗碳已用来提高发动机钛合金气门阀的磨损性。

钛合金渗硼时可能形成不同的硼化物，但最表面一般形成 TiB_2 层。经渗硼处理的小载荷钛合金齿轮的耐磨性得到了显著提高。

由于渗碳和渗硼只能形成非常硬但很薄的表面化合物层而几乎没有扩散层，因此渗碳和渗硼只能用于载荷很低的钛合金工件。

1.4　渗硅和渗铝

由于高温下的氧化问题，绝大多数钛合金的最高使用温度低于 550℃。渗硅和渗铝可以用来提高钛合金的抗氧化能力，从而扩大钛合金的使用温度范围。

（1）渗铝

由钛-铝相图可知，钛中的铝含量增加时会形成一系列钛铝金属间化合物。大量研究表明，这些金属间化合物氧化后会主要形成 TiO_2 和 Al_2O_3，而致密的 Al_2O_3 会阻碍氧的扩散而提高钛合金的抗氧化性能。

钛合金的渗铝一般采用固体粉末法进行。钛合金渗铝所形成的化合物层主要取决于处理温度和时间。例如，在 760℃处理 20 h 可形成 50 μm 的 $TiAl_3$，而在 900℃处理 16 h 则形成多层结构，由表及里由 $TiAl_3$，TiAl，Ti_3Al 组成。处理层中经常出现裂纹及一些微孔。

经渗铝处理后，钛及钛合金的抗氧化能力明显提高。在



900℃氧化试验时，渗铝处理的工业纯钛的增重减少到未处理材料的 1/50，而渗铝的 Ti6Al4V 的增重减少到未处理材料的 1/30。研究发现，$TiAl_3$ 层具有比 TiAl 层更高的抗氧化性能，而 Ti_3Al 层的抗氧化性则较差。此外，渗铝处理还可以有效地提高钛及钛合金的抗循环氧化的能力。譬如，经固体渗铝处理的 Ti14Al24Nb 钛合金具有非常好的抗室温至 1 000℃循环氧化性能。研究还发现，最佳的处理层厚度在 40 ~ 70 μm 范围之内。太厚的处理层会导致循环氧化过程中的开裂使得处理层的抗氧化能力下降。一般固体粉末法形成的表面渗铝层比防止氧化所需的处理层更厚，而比较薄的处理层可以通过镀－渗法来获得。

（2）渗硅

钛合金的渗硅可以在气体和固体介质中进行。以 3% 硅烷（体积分数）+ 97% 氩气（体积分数）为混合气，在 1 100℃处理 2 h 可以获得一层厚为 10 μm 的 Ti_5Si_3 化合物层。当使用温度低于 875℃时，经渗硅处理的钛表面会形成由 TiO_2 和 SiO_2 组成的致密氧化物。这层致密氧化物可以提高钛合金的抗氧化性能。当使用温度高于 900℃时，主要形成 TiO_2，其抗氧化性能比由 TiO_2 和 SiO_2 组成的致密氧化物差。钛的渗硅也可以用固态粉末法进行，粉末介质主要由硅及氟化铝或氟化钠（活化剂）组成。

1.5　渗镍和渗铜

Ti-Cu 和 Ti-Ni 相图同属 β-共析型。Cu 和 Ni 在低温区 α-相中的极限固溶度很低，但在高温 β-相中的极限固溶度可分别达 17%（质量分数）和 13%（质量分数）。Cu 和 Ni 会同 Ti 形成很多金属间化合物相。渗铜和渗镍的主要目的是形成相对比较厚的金属间化合物层以提高硬度、耐磨性和承载能力。渗铜和渗镍一般采用如在前面第 8 章中介绍的镀－渗工艺进行，电镀是最为常用的形成预镀层的方法。

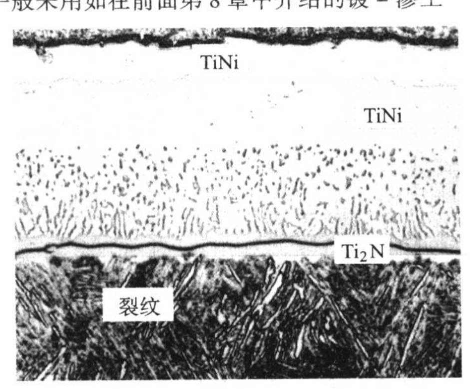
（1）渗镍

按照 Ti-Ni 相图，Ti 和 Ni 可形成三种金属间化合物：Ti_2Ni、TiNi 和 $TiNi_3$。一般先用电镀法在试样表面形成一层镍，然后再进行真空扩散处理。例如，Timetal 550（Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si）高强度钛合金被用来进行渗镍处理。先用电镀法在试样表面形成一层厚度在 20 ~ 45 μm 范围内的 Ni 层，然后在 900℃进行真空扩散处理 40 ~ 50 h。镀-渗处理形成的渗镍层组织由表面金属间化合物层及其底下的扩散层组成。扩散层中的实际相组成与处理条件有关。表 9.10-2 列出了三种不同的化合物层结构的形成条件。图 9.10-7a 显示了 T3 处理的渗镍层组织，该渗镍层由三层不同的化合物构成：$TiNi_3$ + TiNi + Ti_2Ni。总扩散层厚度可达 500 μm 左右。虽然化合物层要比基体硬，但是扩散层的硬度与基体相似。

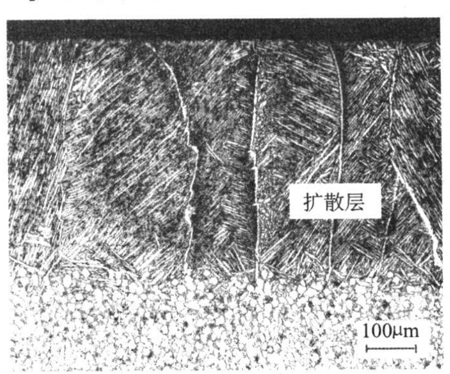
表 9.10-2　900℃镍扩散处理后的化合物层结构

代号	电镀 Ni 层厚度/μm	扩散时间/h	化合物层（由表及里）
T1	22	50	Ti_2Ni
T2	37	40	TiNi + Ti_2Ni
T3	42	39	$TiNi_3$ + TiNi + Ti_2Ni

滑动磨损与磨粒磨损试验结果指出，T1 处理后材料在磨粒磨损条件下的耐磨性与未处理的相似，在滑动磨损条件下则比未处理的还要差。但是经 T2 处理的材料在两种磨损试验条件下均几乎是“零”磨损。这可能是由于TiNi表层是一种形状记忆合金，而 Ti_2Ni 虽然比 TiNi 和基体硬一些（800HV0.1）但比较脆。由图 9.10-7a 可以清楚地看到在 Ti_2Ni 层中平行于界面的裂纹。



(a) 化合物层



(b) 扩散层

图 9.10-7　镀-渗处理形成的渗镍层组织

适当地控制镀镍层厚度及扩散处理的温度与时间（如 2 μm Ni层在 850℃扩散 20 h 或5 μm Ni层在 900℃扩散 20 h）可以获得只有扩散层的处理层（图 9.10-7b）。虽然扩散层在处理后并不硬，但扩散层的硬度可以经淬火（930℃油淬）及时效（500℃/24 h）来提高。总硬化层深度可达 ~ 500 μm，有效硬化层深度约为400 μm。这一很厚的硬化层与 DLC 或 TiN 涂层组合则可以形成承载能力高、摩擦学性能好的复合处理层。

（2）渗铜

渗铜所用方法与上节介绍的渗镍相似，先用电镀法或物理气相沉积法（PVD）在试样表面形成一薄层铜，然后在 800℃进行真空扩散处理 12 h 后炉冷。所形成的表面处理层由外表面的 Ti_2Cu，中间的 Ti_3Cu 及其底下的铜在钛中的扩散层组成。距表面约 5 μm 深度处的硬度为 650HV，然后逐渐随深度增加而降低，总渗层深度约为 15 ~ 20 μm。处理层在滚动加 10% 滑动条件下的耐磨性和等离子渗氮的或 PVDTiN 处理的钛合金相当。

2　铝合金的化学热处理

2.1　镀-渗工艺

最早用来提高铝合金摩擦学性能的镀－渗处理出现于 20 世纪 70 年代初，称为 Zinal 工艺。与用于钢铁材料的 Stanal 或 Forez 工艺相似，Zinal 工艺首先用电镀法沉积一层以铟为主并含有锌和铜的合金层，然后在较低的温度下（120 ~ 150℃）进行扩散处理。总处理层厚度一般约在 25 μm 左右，由表面 15 至 20 μm 的铟（50%）-铜（50%）合金层及其底下的厚为 3 ~ 7 μm 以铜为主（98%）的过渡层组成。

表面处理层具有极好的变形性能和抗咬合性能。即使在润滑条件较差或真空中也有很好的抗咬合性能。摩擦学实验



发现Zinal处理的铝合金具有比阴极氧化或镀铬更好的耐磨性。Zinal镀渗处理的不足之处是并不能提高铝合金的耐腐蚀性。Zinal镀渗处理已成功的应用于汽油、柴油发动机的活塞、连杆、水泵轴承、离合器及制动块及直升机旋翼部件。

近年来，钛也被用来作为镀层，进行镀－渗处理，以期形成钛铝金属间化合物来提高铝合金的表面性能。用物理气相沉积法（PVD）产生约为5 μm厚的纯钛层，然后在200～500℃范围内在真空中扩散处理5.5 h或进行320～570℃/4 h等离子渗氮处理。经真空扩散处理可形成一较宽的（≈20 μm）扩散层，层中有Ti_3Al等金属间化合物。经离子渗氮的试样的扩散层的厚度要薄得多（＜10 μm）。另有相类似的处理是在铝合金表面沉积一层铁，然后再进行化学热处理（如渗氮或氮碳共渗）。

2.2 等离子渗氮

钢铁的等离子化学热处理已成功应用很多年了，但铝合金的等离子渗氮的研究始于20世纪80年代，现在尚处于研究开发阶段。很多等离子体技术已用来对铝合金进行等离子渗氮处理，主要包括直流、射频、脉冲、微波和全方位离子注入技术等。

由于铝合金与氧的亲和力特别强，同时氮在铝和大多数铝合金中的固溶度几乎为零，因此铝合金的离子对离子渗氮的响应与钢铁材料相去甚远。表9.10-3比较了钢、铝及钛与等离子渗氮行为有关的基本性能。由此可见，由于铝合金的平衡氧分压极低（1.6×10^{-65} Pa），处理前或处理中很容易形成氧化物，从而阻碍氮的吸收、吸附及扩散渗入。一般认为要在处理前先抽到很高真空度（10^{-3} Pa）然后用高纯度的Ar或$Ar+H_2$进行预溅射除去表面氧化物。因此对设备要求很高，处理成本也相应提高，从而在一定程度上阻碍了其在工业上的应用。

虽然用Ar或$Ar+H_2$在400～500℃溅射15～60 mins可以有效地去掉原工件表面的氧化物，但处理过程中的氧化是不可避免的。近年来的深入研究发现，如果铝合金中含一定量的镁，那么即使不进行预溅射以去除表面氧化物也可以成功地进行渗氮。离子渗氮可以在用于钢铁材料的一般脉冲离子渗氮炉中进行，所用气体为N_2或N_2+Ar。工作温度和压力分别为400～460℃和200～300 Pa。图9.10-8给出了铝合金中的镁质量分数对所形成的表面AlN厚度的影响。显然，在同样处理条件下（460℃/4 h），处理时所形成的AlN厚度随铝合金中镁质量分数的增加而增加。

表9.10-3 钢、铝及钛与等离子氮化行为有关的基本性能

性　能	Al	Ti	Fe
熔点（T_N）/℃	660	1 675	1 538
N的极限固溶度(摩尔分数)/%	~0	27(α-Ti)	0.4(α-Fe)
N的扩散系数/$m^2\cdot s^{-1}$	—	2.6×10^{-12}(α-Ti)	7.4×10^{-12}(α-Fe)
极限氧分压/Pa	1.6×10^{-65}	2.3×10^{-28}	1.9×10^{-22}
渗氮温度(T_N)/℃	450	900	550
相对渗氮温度(T_N/T_M)	0.75～0.85	0.55～0.65	0.4～0.5
氮化层结构	氮化铝	氮化钛	氮化铁
	无扩散层	薄扩散层	厚扩散层＋析出物
氮化物硬度 HV0.005	＞1 200	＞1 500	750～1 250
氮化物导电性/10^{-8} Ω·m	＞10^{19}	40	—

分析表面，铝合金中含一定量镁时，处理时所形成的氧化物主要是MgO，其结合能远低于Al_2O_3，因此在处理过程中可以容易地溅射掉。显然含一定量镁的铝合金可以用一般商用离子渗氮炉进行离子渗氮。这一发现将有利于离子渗氮在铝合金上的应用。

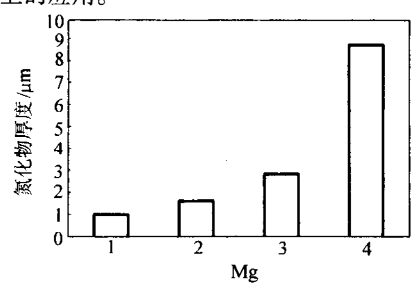


图9.10-8 铝合金中的镁质量分数对所形成的表面AlN厚度的影响

1—AlSi10Mg；2—AlMgSi1；3—AlMg3；4—AlMg4.5Mn

由于氮在铝及铝合金中的固溶度几乎为零，因此离子渗氮只形成AlN而基本没有氮的扩散层。典型的处理包括两阶段：①400～500℃/15～60 mins用Ar预溅射；②400～600℃/4～12 h用NH_3或N_2+H_2离子渗氮。AlN厚度一般为1～6 μm，硬度约为1 600HV0.005。虽然渗层较薄，但可以有效地提高低、轻载铝合金工件的耐磨性。值得注意的是离子氮化温度约为熔点的85%～90%，因此要对炉温进行精确测量和有效控制，以防止局部过热。

3 奥氏体不锈钢的等离子低温表面合金化

奥氏体不锈钢的低硬度和极差的摩擦性能在很大程度上限制了奥氏体不锈钢的广泛应用。因此设计、开发出一种表面工程方法使得奥氏体不锈钢既具有高的耐腐蚀又具有较好的抗摩擦性能，从20世纪70年代初已成为表面工程专家们的奋斗目标。然而早期的研究，如常规离子渗氮，往往提高了表面硬度和耐磨损性能，却丧失了不锈钢的耐腐蚀性能。20世纪80年代中期，在贝尔教授的指导下，在伯明翰大学表面工程研究室作访问学者的中国大连工学院张发现了一种低温离子氮化表面处理方法。该方法可以显著提高奥氏体不锈钢的摩擦性能，同时还能够保持它的耐腐蚀性能。与此同时，日本关西大学的市井一男也发表了类似的研究成果。他在文章中指出低温离子氮化产生的表面层中只存在单相（Single phase）组织，并以“S”称呼该相。

自这两篇文章报导后，世界各地开始了对‘S’相的广泛研究。迄今为止，有近400篇关于S相的文章刊登在国际



杂志上。目前，“S”相已不仅可以用低温离子渗氮形成，也可以用低温离子渗碳、气体渗氮、渗碳、物理/化学气相沉积以及等离子注入等形成。

3.1　S 相的形成条件

对奥氏体不锈钢进行低温离子渗氮（300～450℃），会形成一层（0.5～32 μm）S 相表面硬化层。20 世纪 90 年代初，当时在英国伯明翰大学的孙勇等将含碳气体替代氮气引入等离子处理的气氛中，成功地得到了一层类似于渗氮后产生的 S 相硬化层。为了区分渗氮和渗碳所得到的 S 相，一般把前者称为含氮 S 相或 S_N，后者为含碳 S 相或 S_C。大连海运大学的王亮等，采用电弧等离子体对奥氏体不锈钢进行低温离子渗氮和渗碳，可在 2 h 内形成 10～15 μm的 S 相表面层。表 9.10-4 中列出了国际上产生 S 相的一些商业化工艺名称及形成的条件参数。

表 9.10-4　国际上在奥氏体钢表面产生 S 相的工艺名称及参数

单位	处理工艺	合金元素	温度/℃	处理介质
Bodycote Hardiff BV	Kosterising	碳	①	①
英国 伯明翰大学	低温离子渗氮	氮	<450	等离子体
	低温离子渗碳	碳	<550	等离子体
日本 Airwater Ltd	超级渗氮	氮	300～400	含氟气体 + 氮气
	NV Pionite 处理	碳	<500	含氟气体 + 含碳气体
日本 Nihon Parkerizing	Palsonite	氮 + 碳	450～490	盐浴 氰化
法国 Nitruvid	Nivox2	氮	400	等离子体

① 未见公开报道。

3.2　S 相的组织

经过抛光腐蚀后的横截面金相组织观察发现，表面的 S-相硬化层在光镜下显示白亮色组织，而基体组织显示明显的晶界和腐蚀坑（图 9.10-9）。该特征表明 S 相在所用的腐蚀剂下比基体具有更好的耐腐蚀性。从表面白亮层上测得的 X 射线衍射谱（图 9.10-10）显示了一系列宽化的左移的面心立方结构的峰值。对照 ASTM 卡，没有已知相可以与这些峰相对应。晶格常数计算值为 $a = 0.367 \sim 0.381$ nm。数值的大小与氮或碳的渗入浓度成正比。浓度测试表明，表面层的氮和碳的渗入浓度可分别达到 21% 和 3%，大大超过了奥氏体中氮（8.7%）和碳（0.21%）的平衡浓度，透射电镜分析进一步证实了 S 相中的氮和碳确实以间隙固溶体原子的形式存在于奥氏体中，未发现铬的氮或碳化物的存在。

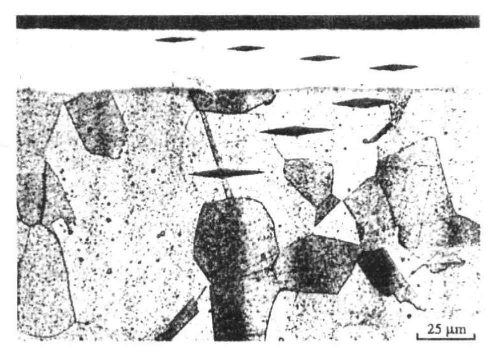


图 9.10-9　低温离子氮化处理后的光镜组织

S 相的形成是下列两个方面共同作用的结果：一方面由于铬和 N/C 具有很大的亲和力，使得 Cr 在处理中吸引大量的 N/C；另一方面又由于处理温度较低，Cr 的扩散速度非常缓慢，在处理时间内无法完成铬的氮化物（CrN，CrN_2）或碳化物（$Cr_{23}C_6$）形成所需移动。实践中也确实发现，只要处理温度过高或时间过长，铬的化合物即会产生。而铬化合物的形成会导致奥氏体不锈钢中铬含量的降低。若基体中铬

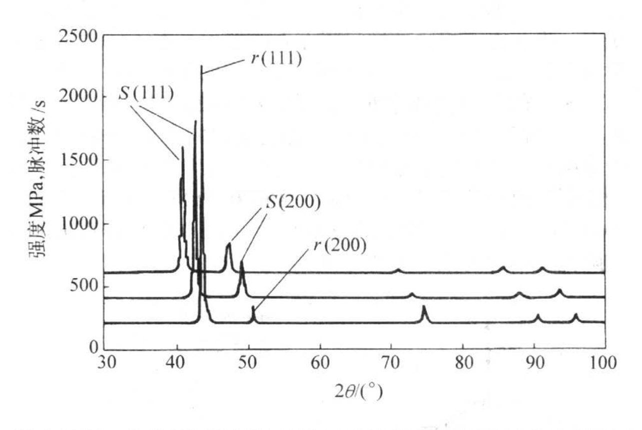


图 9.10-10　奥氏体不锈钢及其表面经过渗氮和渗碳处理的 X 射线图
AISI316—未经处理的奥氏体不锈钢；
PC450/20—450℃离子渗碳处理 20 h；
PN450/20—450℃离子渗氮处理 20 h

含量低于 10.5%（质量分数），则不锈钢的耐蚀性能将会丧失殆尽。因此处理中，对温度和时间得严格控制显得特别重要。

3.3　S 相的性能

图 9.10-11 显示了含氮 S 相和含碳 S-相的截面硬度曲线。显然这两种 S 相的硬度分布很不相同。对于具有含氮 S 相（S_N）的试样，表面硬度可达 1 700HV 左右，但硬度值在界面上突然下降，几乎没有过渡区。含碳 S 相（S_C）的表面硬度虽没有 S_N 相高，但也可达1 200HV，比基体提高了 4 倍左右。硬度值从表面至心部逐渐下降，形成一个过渡区。这种特性能提高在重载荷下的摩擦磨损承载能力。

极佳的耐腐蚀性能是奥氏体不锈钢优于其他不锈钢的最重要的性能。低温离子合金化的突出优点就在于能够保持不锈钢的不锈特性。阳极极化实验研究结果表明，经过离子渗氮/渗碳的奥氏体不锈钢，在3.5%NaCl电解质中仍然保持原



奥氏体不锈钢的良好的耐腐蚀性能。在0.05mol/LH_2SO_4溶液中进行的阳极极化实验曲线表明，S相的耐腐蚀性能与未处理的奥氏体不锈钢具有相似或略好的性能。

摩擦性能试验显示经过表面处理的具有S相的ASS的表面耐磨性与未经处理的ASS相比提高了100多倍。Thaiwatthana等比较了S_N与S_C相的腐蚀磨损性能。结果表明，含碳S相和含氮S相的腐蚀磨损性能与未处理的奥氏体不锈钢相比提高了5和10倍。

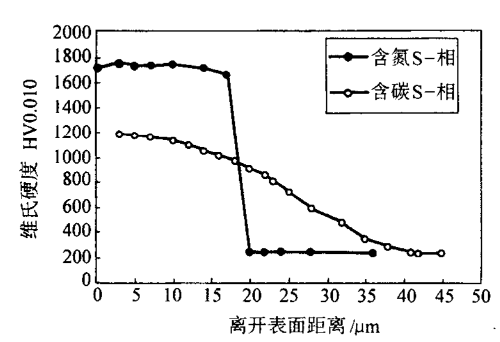


图 9.10-11　S相表面硬化层的截面硬度比较

3.4　S相的热稳定性

由于S相是N或C在奥氏体中的过饱和固溶体，它实际上是一种亚稳定组织。这种亚稳组织的热稳定性直接决定了它的应用温度范围。李小英等对S相的热稳定性做了系统的研究。将获得S相的试样封闭在石英管内，在不同的温度和时间下进行退火。然后对试样进行系列的分析观察，找出并记录S相的分解温度和时间（图9.10-12）。从图中可以看出，在350℃以上时效退火时，铬的氮化物会从S相中析出，温度越高这种析出的倾向越大。含碳S相的热稳定性比含氮S相的热稳定性略高些。碳化铬的析出发生在时效温度400℃以上。铬的氮/碳化物的析出会导致S相中的铬质量分数降低及钢的耐蚀性能的降低。

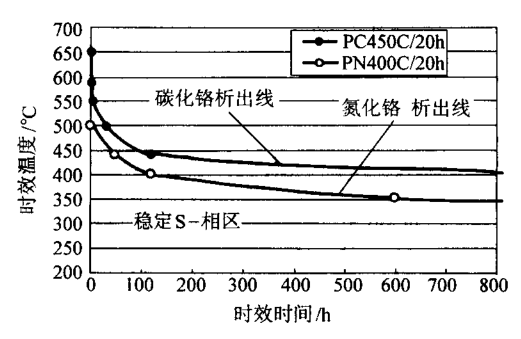


图 9.10-12　奥氏体不锈钢S相的热稳定曲线

当时效退火温度低于300℃，长时间退火的S相中的氮/碳浓度曲线会趋于平坦，即表面的氮/碳原子会向心部扩散，使得表面硬度略有下降，表面硬化层厚度略有增加。除此之外，未发现任何铬的化合物析出。S相的等温转变图对具有S相的奥氏体不锈钢在工程上的应用提供了极有用的温度和时间范围。当S相的应用温度越靠近临界值，时间就越需要严格控制，以保证S相中没有铬的化合物析出。

表9.10-5比较了低温等离子渗氮和渗氮的特点，供选择时参考。

表 9.10-5　低温等离子渗氮和渗氮特点比较

特　　点	渗氮	渗氮
处理温度范围	300～450℃	300～550℃
典型处理层厚度（20 h）	2～20 μm	5～40 μm
表面硬度（HV0.05）	1 400～1 600	900～1 100
硬度分布	突变	平坦
处理层结构	含氮S－相	含碳S－相
耐腐蚀性	很好	很好
耐磨性	很好	较好
处理层韧性	较差	较好
处理层承载能力	较低	较高
微动疲劳性能	非常好	很好
一般疲劳性能	好	很好
长时间使用的最高温度	350℃	400℃

3.5　应用

低温等离子表面合金化处理不仅可以明显地提高奥氏体不锈钢的硬度和耐磨性，而且能够保持不锈钢的耐蚀特性。因此，低温等离子表面合金化处理的奥氏体不锈钢获得了很重要的应用。例如，用于核反应堆控制反应速度的奥氏体不锈钢细长管（直径10 mm，长4 m）、化工用泵及阀门、人造关节、管接头、挤出螺杆等。

编写：董汉山（英国伯明翰大学）
罗家明（装甲兵工程学院）
李晨曦（装甲兵工程学院）
李小英（装甲兵工程学院）
审稿：韩文政（装甲兵工程学院）



参考文献

1 ASM International Handbook Committee, ASM Handbook. Vol. 4. Heat Treating. USA: ASM International, 1991

2 ASM International Handbook Committee, ASM Handbook. Vol. 5: Surface Engineering. USA: ASM International, 1994

3 Roth J R. Industrial Plasma Engineering. Vol.2: Applications to Nonthermal Plasme Processing. UK: Institute of Physics Publishing, 2001

4 Department of Trade and Industry. Wear Resistant Surfaces in Engineering. London: Her Majesty's Stationery Office, 1986

5 Stratton P E. High – Temperature Carbonitriding. Heat Treatment of Metals, 2001, (4): 82 ~ 84

6 Gregory J C. Low – temterature metal diffusion treatment for the improvement of scuffing and wear resistance of ferrous and non – ferrous metal parts. Heat Treatment of Metals. 1978, (2): 33 ~ 38

7 Zhang Z L and Bell T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. Surface Engineering. 1985, 1 (2): 131 ~ 136

8 Sun Y, Li XY, Bell T. Low temperature plasma carburising of austenitic stainless steels for improved wear and corrosion resistance. Surface Engineering, 1999, 15: 49 ~ 54

9 Dong H, Li X Y. Oxygen boost diffusion for the deep case hardening of titanium and its alloys. Materials Science and Engineering, 2000, A280: 303 ~ 310

10 Dong H, Bell T. Enhanced wear resistance of tianium surfaces by a new thermal oxidation treatment. Wear, 2000, 239: 131 ~ 137